ELEKTROLYTISCHE REDUKTION VON AZOXY-, AZO-, NITROSOBENZOL UND PHENYLHYDROXYLAMIN BEI GEGENWART VON VANADINSALZEN ALS WASSERSTOFFÜBERTRÄGER

* DIPL.-ING. HANS FISCHER.

Elektrolytische Reduktion

von

Azoxy-, Azo-, Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin bei Gegenwart von Vanadinsalzen als Wasserstoffüberträger.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Hans Fischer**

aus **Neukirchen a. I.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: **30. Januar 1912.**

München.
Buchdruckerei J. B. Grassl, Goethestrasse 12.
1912.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0060

Die vorliegende Arbeit wurde im elektro-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Vorstande desselben, Herrn Professor Dr. W. Muthmann für sein mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Ferner bitte ich Herrn Professor Dr. H. Hofer für die Leitung der Arbeit und die mit stets bereiter Liebenswürdigkeit, durch äusserst wertvolle Ratschläge gewährte, tatkräftige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank entgegennehmen zu wollen.

Einleitung.

Eine klare Auffassung von dem Wesen der elektrolytischen Reduktion war erst gegeben, als von Haber der Zusammenhang zwischen Kathodenpotential und Art des Reduktionsvorganges festgestellt wurde. Damit bot sich ein Mittel, jede beliebige Reduktion vorzunehmen, da man nur das Kathodenpotential auf den entsprechenden Betrag einzustellen braucht, was durch Einschaltung einer passenden Stromstärke ohne weiteres gelingt. Trotzdem konnte sich diese Arbeitsweise nicht so allgemein einbürgern, als man früher erwarten durfte, insbesondere die Verwendung auf organische Verbindungen bot Schwierigkeiten. Naturgemäss bedingt ein niedriges Potential nicht nur eine niedrigere Reduktionsintensität, sondern auch eine verminderte Reaktionsgeschwindigkeit und so war man im Interesse eines bestimmten Reduktionsvorganges vielfach auf praktisch ganz bedeutungslose Stromdichten angewiesen. Dies zeigt sich an dem sonst sehr leicht reduzierbaren Nitrobenzol, an welchem Haber[1]) den für die Theorie des Kathodenpotentials ausschlaggebenden Versuch ausführte und wobei die Stromstärke auf 0,05 Amp. gemindert werden musste.

Wegen dieser ungenügenden Reaktionsgeschwindigkeit konnte auch die abgestufte Reduktion durch Potentiale, welche sich willkürlich einstellen lassen, nur in einzelnen Fällen Anwendung finden; eine allgemeinere Verwendbarkeit suchte man durch Zusatz von Metallsalzlösungen zur Kathodenflüssigkeit zu erreichen.

Damit ist in erster Linie eine bessere Absorption der Kathodenbeladung angestrebt, welche bei der ungenügenden

[1]) Z. f. El. Ch. 4, 506.

Absorptionsfähigkeit durch den zu reduzierenden Körper der Hauptsache nach der Salzlösung zukommt, und wobei dieselbe wegen der damit verbundenen Reduktion schliesslich zu einer Einwirkung auf diesen befähigt wird. Diese rein chemische Reduktion, bei der das Reduktionsmittel durch Elektrolyse stets regeneriert wird, kann sich wegen der sehr viel grösseren Berührungsfläche, als sie zwischen Kathode und Elektrolyt geboten ist, selbst bei geringer Reduktionsintensität in einem viel höheren Masse betätigen, als die direkte kathodische Reduktion. Der Erfolg des Verfahrens — hohe Stromdichte bei niedrigem Kathodenpotential — hängt davon ab, dass das betreffende Metallsalz neben der entsprechenden depolalisierenden Wirkung auch eine gute Reaktionsfähigkeit für die rein chemische Reduktion besitzt, was nach den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen bei den Salzen des Vanadiums in hohem Masse zuzutreffen scheint.

Ein weiterer Vorzug der Verwendung von Vanadinsalzen liegt darin, dass die niedrigste Oxydationsstufe, die Vanadoform, ein sehr kräftiges Reduktionsmittel darstellt, während die Vanadinsäure im allgemeinen oxydierend wirkt. Da es bei der Elektrolyse möglich ist, jede beliebige Stufe oder Mischungen davon einzuhalten, lässt sich die Reduktionsintensität in diesem Intervalle bis in die kleinsten Abstufungen variieren.

Versuche mit Vanadinsalzen wurden zuerst von Jakob[1]) an Polynitrokörpern vorgenommen in der Absicht, diese partiell und total zu reduzieren. Es gelang auch, was durch die rein elektrolytische Reduktion nicht möglich ist, sowohl einzelne Nitro-Gruppen zur Amidoform zu reduzieren, ohne die anderen anzugreifen, als auch den reinen Amidokörper darzustellen. Das Letztere liess sich zumeist unter Einhaltung der Vanadostufe bewerkstelligen, mit welcher auch Löwenstein[2]) eine Reihe von Mononitro-Körpern zu den entsprechenden Aminen reduzieren konnte. Daraus geht schon hervor, dass die Form des Vanadins für den Verlauf der Reduktion massgebend ist, am deutlichsten zeigte sich dies an dem Nitrobenzol.

---

[1]) Dissertation, München 1908.
[2]) „ „ 1910.

Seine vorwiegende Reduktion zu Anilin konnte nur mit Hilfe des zweiwertigen Vanadins erreicht werden. Wurde dagegen die aus der schwefelsauren Vanadinsulfatlösung und Nitrobenzol bestehende Kathodenflüssigkeit reduziert, so entstand der Hauptsache nach Emeraldin, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkohol bildete sich Benzidin, während Anilin in beiden Fällen als Nebenprodukt auftrat.

Nach dem von Haber aufgestellten Schema:

$$C_6H_5NO_2 - C_6H_5NO - C_6H_5NHOH - C_6H_5NH_2$$

ist die Möglichkeit solcher Abweichungen nur bei dem Phenylhydroxylamin gegeben, dessen Ueberführung in Anilin mittels der zweiwertigen Form zu erreichen war. Dass andere Vorgänge dabei kaum stattfinden, ist der mit hoher Geschwindigkeit verlaufenden Reduktion zuzuschreiben, welche seine Konzentration nicht zu solchen Beträgen anwachsen lässt, wie sie für Nebenreaktionen in grösserem Umfange erforderlich sind.

Zu diesen Nebenreaktionen gehört die Bildung von Benzidin, welches von dem aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin n. d. Gl.

$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH = C_6H_5\,\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{N{-}N}\,C_6H_5 + H_2O$$

gebildeten Azoxybenzol durch Reduktion zu Hydrazobenzol und dessen Umlagerung gebildet wird.

Voraussetzung für diese Vorgänge ist die Anwesenheit von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin, welche, wie bereits angedeutet, von der reduzierenden Kraft, resp. der Form des Vanadins abhängt. Die Art und Konzentration der einzelnen Stufen steht nach der Nernst'schen Formel

$$E = \overline{+}\ 0{,}0002\ T \log \frac{cRn}{cRn + 1}$$

(cRn und cRn + 1 bedeuten die Konzentrationen der einzelnen Jonenarten) in logarithmischer Beziehung zu dem Potential, das einem eintauchenden Platinblech durch das Vanadin gegenüber der Flüssigkeit beigebracht wird. Da sich dieser Betrag nach den gebräuchlichen Potentialmessungsmethoden leicht feststellen lässt, ist damit ein Mittel gegeben, den Azoxybenzol liefernden Vorgang zu fördern oder zurückzudrängen. Das Flüssigkeitspotential bildet hier bei der durch das Vanadin

bewirkten Reduktion ebenso das Mass für deren Intensität, wie es nach den Untersuchungen Habers für das Kathodenpotential bei der rein elektrolytischen Reduktion zutrifft.

Diese Analogie führt weiterhin zu dem Gedanken, dass jener Einfluss auch bezüglich der Art des Vorganges besteht. In der bereits angezogenen Abhandlung Habers gelang es diesem, durch Begrenzung des Kathodenpotentials die Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung auf das Azoxybenzol zu beschränken. Bei der Verwendung von Vanadinsalzen kommt nur eine saure Lösung in Frage, und bei der verschiedenen Natur des Elektrolyten muss auch mit anderen Vorgängen gerechnet werden. Erwähnt sei nur die im Gegensatz zu dem Haber'schen Versuch stattfindende p-Amidophenolbildung.

Dass dabei unter geeigneten Bedingungen die Kondensation von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin stattfinden kann, beweist schon die Löwenstein'sche Arbeit durch das festgestellte Auftreten von Benzidin in Uebereinstimmung mit der von Jakob beobachteten Bildung von Azoxykörpern. Aus diesen Tatsachen darf bei Berücksichtigung des von dem Vanadinpotential ausgeübten Einflusses eine Abstufung der Reduktion des Nitrobenzols auf das Azoxybenzol erwartet werden. Es kommt dabei darauf an, dass eine Weiterreduktion von Azoxybenzol an ein bestimmtes Potential gebunden ist und ich möchte vorausschicken, dass dies nach meinen Versuchsergebnissen der Fall ist.

Wird Azoxybenzol selbst reduziert, so können der Reihe nach folgende Produkte auftreten:

Azoxybenzol — Azobenzol — Hydrazobenzol — Anilin.
(Benzidin)

Um den Prozess bei dem Azobenzol aufzuhalten, darf auch hier, wenn das bei Azoxybenzol Gesagte richtig ist, über ein bestimmtes Potential nicht hinausgegangen werden, in der gleichen Weise kann mit einer Beschränkung der Reduktion auf das Hydrazobenzol gerechnet werden. Dies dürfte um so leichter gelingen, als diese Stufe durch Umlagerung in Benzidin durch die Wirkung der Säure vor der weiteren Reduktion geschützt wird.

Diese einzelnen Abstufungen sind nur dann möglich, wenn die der Reihe nach aufgeführten Prozesse steigende Potentiale erfordern und wenn diese genügend weit voneinander entfernt sind, sodass die einzelnen Potentialintervalle genügende Reduktionsgeschwindigkeiten ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit soll die aus der Theorie — Einfluss des Vanadinpotentials — abgeleiteten Folgerungen experimentell beweisen. Ich suchte diese Aufgabe zu lösen, indem ich Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzol unter besonderer Berücksichtigung und Einhaltung verschiedener Elektrolytenpotentiale bei Anwesenheit von Vanadinsalzen reduzierte. Die Wahl dieser Körper als Beobachtungsmaterial war deshalb geboten, weil sich nur bei Ausschluss aller anderen Vorgänge, wie sie z. B. die Reduktion des Nitrobenzols begleiten, eine hinreichende Beurteilung der erwarteten Erscheinungen ermöglichte.

Ein anderer Teil befasst sich mit der Bildung von Emeraldin, wie sie Löwenstein bei der Reduktion von Nitrobenzol beobachtet hatte.

Die rein elektrolytische Gewinnung des Emeraldins aus Nitrobenzol gelang bereits Nover[1]) durch Verwendung eines an Natriumbisulfat 50 %igen Elektrolyten, sowie auch eines aus Kieselfluorwasserstoffsäure von spez. Gewicht 1,3 bestehenden; die Ausbeute war in beiden Fällen minimal. Den Vorgang erklärt Nover damit, dass aus den direkten Reduktionsprodukten Phenylhydroxylamin und Anilin nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH \cdot C_6H_4NH_2 + H_2O$$

p-Amidodiphenylamin gebildet und dieses von dem zugleich als Zwischenprodukt auftretenden Nitrosobenzol zu Phenylchinonimid oxydiert wird. Das Emeraldin entsteht durch Polymerisation des letzteren in saurer Lösung.

Diese Bildungsweise des Emeraldins lässt sich auch für die Verwendung eines vanadinhaltigen Elektrolyten annehmen, sie vermag jedoch keine Erklärung für die nahezu quantitative Ausbeute, wie sie Löwenstein feststellte, zu bieten. Nach

[1]) B. 40, 288.

dem obigen Schema gründet sich das Entstehen des Emeraldins allein auf das Zusammenwirken von Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin und Anilin, also Zwischenstadien, welche bei der Verwendung des Vanadins ebenfalls anzunehmen sind. Bei der Beschleunigung der Reduktion durch die Wirkung des Vanadinsalzes darf wohl eine geringere Konzentration der Ausgangsmaterialien und damit auch eine Verminderung der Emeraldinausbeute erwartet werden. Die Ursache für den günstigen Einfluss des Vanadins auf die Bildung des Emeraldins muss demnach anderswo gesucht werden. Wichtig und orientierend erscheint dabei die Tatsache, dass sie bei Verwendung von zweiwertigem Vanadin nicht eintritt.

Bei meinen Untersuchungen trat das Emeraldin bei der Reduktion von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin auf. Es handelte sich für mich also darum, die günstigsten Bedingungen dafür durch Variierung der Elektrodenpotentiale festzustellen. Zugleich sollten mit diesen Versuchen Aufschlüsse über die Entstehung von Azoxybenzol und Anilin bei verschiedenen Elektrolytenpotentialen gewonnen werden.

Die vorstehenden Ausführungen über die Bedeutung des Vanadinpotentials gehen von der Annahme aus, dass die organischen Körper in vorwiegendem Masse von den Vanadinsalzen reduziert werden, wie dies bei Mononitrokörpern der Fall ist. Bei den von mir reduzierten Verbindungen liessen sich in dieser Hinsicht erhebliche Unterschiede erwarten. Als leicht reduzierbar erscheint Nitrosobenzol, deshalb bot es ähnlich gute Aussichten, wie Mononitrokörper, d. h. eine weitgehende Reduktion durch Vanadin und eine unbeträchtliche durch den kathodischen Wasserstoff. Bei Phenylhydroxylamin dürfte sich das Verhältnis zu Gunsten des letzteren verschieben und bei Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzol musste mit einer weitgehenden kathodischen Reduktion gerechnet werden. Diese machte sich bei den Versuchen auch dadurch unliebsam bemerkbar, dass zunächst trotz des Vanadinzusatzes keine wesentlich andere Wirkung erzielt wurde, als bei der rein elektrolytischen Reduktion.

Die Ursache dieser Nichtbeteiligung des Vanadins ist darin begründet, dass die genannten Körper für die Ueber-

tragungsreduktion schon weitgehend reduziertes Vanadin erfordern. Die nächste Folge ist eine ungenügende Absorption der Kathodenbeladung, sodass sich schon bei geringen Stromdichten die höchsten Kathodenpotentiale und meistens auch Wasserstoffentwicklung einstellen, also ähnliche Verhältnisse, wie sie eingangs für die rein elektrolytische Reduktion erläutert wurden. Zum Belege dafür seien hier zwei Beispiele angeführt. Nitrobenzol wird durch das Vanadin schon bei Elektrolytenpotentialen von — 0,60 Volt (auf die Wasserstoffelektrode bezogen) und darunter zur Einwirkung, für die Reduktion des Azoxybenzols dagegen ist ein Mindestpotential von — 0,27 Volt erforderlich.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der Verarmung der Elektrolyten an gelöstem Untersuchungsmaterial, die gleichfalls die Kathodenpotentiale und die Mitwirkung des Vanadins ungünstig beeinflusst. Zudem können unter Umständen diaphragmatische Ueberzüge auf der Kathode jegliche Reduktion ausschliessen.

Aus diesen Andeutungen ist zu entnehmen, dass für die abgestufte Reduktion des Azoxybenzols und seiner nächsten Stufen erst die richtigen Bedingungen nach den Versuchsergebnissen festgestellt werden mussten.

Bei der grossen Bedeutung der Flüssigkeitspotentiale bei allen ausgeführten Versuchen war es notwendig, deren Betrag genau und sicher festzustellen. Die vielfach übliche Methode, den Reduktionsstrom solange auszuschalten, bis das Eigenpotential des Elektrolyten sich zu einem konstanten Betrage eingestellt hat, war nicht verwendbar, da es darauf ankam, während der Elektrolyse die Messungen vorzunehmen. Ich ging bei meinen Versuchen von der von Löwenstein gewählten Anordnung aus, die allerdings je nach den Bedürfnissen der Untersuchungen entsprechend abgeändert werden musste.

Experimenteller Teil.

Reduktion von Azoxybenzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung bei Anwesenheit von Vanadylsulfat.

a) Apparatur.

Bei der Ausführung der Versuche war es notwendig, Stromausbeute- und Potentialmessungen vorzunehmen, daraus ergab sich für den zur Verwendung gelangenden elektrolytischen Apparat die nachfolgend beschriebene Gestalt.

Ein dickwandiger Glascylinder von 7 cm inneren Durchmesser und 14 cm Höhe war mit einem gut schliessenden Gummistopfen versehen. Dieser besass 5 Bohrungen, die eine befand sich in der Mitte, die übrigen waren am Rande in gleichen Abständen angebracht.

Die etwa 6 mm weite mittlere Bohrung diente zum Anbringen der von Hofer und Moest[1]) für Stromausbeute-Messungen bei gleichzeitigem Rühren angegebenen Vorrichtung mit Quecksilberabschluss.

Als Rührer diente ein Tondiaphragma, dessen rauhe Oberfläche bei leicht erreichbarer Rotationsgeschwindigkeit eine genügende Durchmischung des Elektrolyten herbeiführte. Vermittels eines durchbohrten Gummistopfens war dieses mit einem 20 cm langen Glasrohre verbunden, welches mit Hilfe eines kurzen dickwandigen Gummischlauches an der Achse des Rührwerkes befestigt war.

Der anodisch entwickelte Sauerstoff konnte durch eine seitliche Oeffnung des Glasrohres entweichen.

[1]) Ann. 323, 297.

Der mit dem positiven Pol der Batterie verbundene Leitungsdraht war durch eine Klemmschraube an dem Bügel des Rührwerks befestigt, ein an dessen Achse angelöteter Kupferdraht leitete den Strom in das Innere der Glasröhre, zu der in der Tonzelle befindlichen aus einem kleinen Platinblech bestehenden Anode. Die Platinkathode — ein anderes Material war nach den diesbezüglichen Erfahrungen Löwensteins ungeeignet — hatte halbcylindrische Form und schmiegte sich dicht an die Wandung des Reaktionscylinders an. Abwechselnd kam sie in Blech- oder Netzform zur Verwendung. Der Strom wurde durch einen Platindraht abgeleitet, der vermittels eines kurzen, mit Gummistöpsel versehenen T-Rohres luftdicht durch eine Bohrung des Gummistopfens geführt war. Der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff wurde durch den T-Rohransatz in eine mit Niveaugefäss versehene Eudiometerröhre geleitet und gemessen.

Die Bestimmung der Kathoden- und Flüssigkeitspotentiale wurde ausgeführt durch Kombination der Kathode, bezw. der aus einer Platindrahtnetzkappe bestehenden Hilfselektrode mit einem Merkurosulfat-Halbelement zu einer galvanischen Kette, deren E. M. K. sich durch Kompensation mit dem Ostwald'schen Kompensationsapparat bestimmen liess. An die Gefällsbrücke war ein Bleiakkumulator angeschaltet, die erfolgte Kompensation wurde mittels eines ausser Gebrauch kurzgeschlossenen Kapillar-Elektrometers festgestellt.

Die Verbindung von Kathode und Hilfselektrode mit der Merkurosulfat-Elektrode vermittelten zwei rechtwinkelige, mit Glashähnen versehene Heberröhren, deren einer Schenkel in je ein mit n-H_2SO_4 zur Hälfte gefülltes Becherglas eintauchte, während der andere Schenkel mit einem durch den Gummistopfen führenden Glasrohre verbunden war. Das zur Kathode führende Glasrohr war luftdicht in den Gummistopfen eingesetzt und kapillar ausgezogen, das kapillare Ende berührte die Mitte der Kathode.

Die Glasröhre, welche die Verbindung mit der Drahtnetzkappe vermittelte, war in dem unteren Teile konisch ausgezogen und trug hier die Hilfselektrode. Durch Verschmelzen mit einer etwas weiteren Glasröhre an dem Beginn des konischen

Teiles war ein kleiner Zwischenraum geschaffen, und auf diese Weise war es möglich, den ebenfalls eingeschmolzenen, mit dem Drahtnetz verbundenen Platindraht zu der Kompensation zu führen. Der äussere Glasmantel war luftdicht in den Gummistopfen eingesetzt.

Die noch übrige Bohrung des Gummistopfens enthielt das Thermometer zur Bestimmung der Elektrolytentemperatur.

Die bei der Kompensation erhaltenen Potentialwerte beziehen sich auf die Merkurosulfatelektrode. Mit diesem sind in der nachfolgenden Abhandlung auch die auf die n-Wasserstoffelektrode bezogenen Potentialwerte in Klammern oder besonderen Rubriken angefügt. Die beigesetzten Vorzeichen bedeuten die Ladung der Lösung.

b) Ausgangsmaterialien.

Das Vanadin kam zunächst in Form einer Vanadylsulfatlösung zur Verwendung, zu ihrer Darstellung ging ich von dem von Kahlbaum gezogenen Ammoniumvanadinat aus und führte dieses durch Abrösten in Vanadinpentoxyd über. Das letztere wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgeschlämmt und durch Einleiten von Schwefeldioxyd in der Wärme zu einer dunkelblauen Flüssigkeit gelöst. Den Ueberschuss an schwefliger Säure entfernte ich durch Kochen und gleichzeitiges Einleiten von Kohlendioxyd. Eine durch Kaliumpermanganattitration ausgeführte Vanadinbestimmung ergab einen Gehalt von 1,5 Grammatomen pro Liter; die vermittels einer Chlorbariumfällung ausgeführte Bestimmung der freien Schwefelsäure 1,9 Grammoleküle H_2SO_4.

Das Azoxybenzol gewann ich nach der in Gattermanns Praxis des org. Chemikers angegebenen Methode der Reduktion von Nitrobenzol mit Natriummethylat. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methylalkohol liess es sich in Form gut ausgebildeter goldgelber Nadeln vom Sm.P. 36° gewinnen. Um das Azoxybenzol den reduzierenden Agentien zugänglich zu machen wendete ich, wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser, einen alkoholisch-schwefelsauren Elektrolyten an und setzte ihn wie folgt zusammen:

62 ccm Vanadylsulfatlösung (1,5 G.A.V. und 1,9 G.M. H_2SO_4 / 1000 ccm)
188 ccm Methylalkohol (95 %ig)
5 gr Azoxybenzol.

Die Mischung war grün, eine Mischfarbe der blauen Vanadin- und der gelben Azoxybenzollösung, ihr Eigenpotential auf Merkurosulfat bezogen, betrug — 0,04 Volt. (P.H. — 0,73 Volt [1]).

Als Kathode gelangte eine Drahtnetzelektrode zur Verwendung, deren einseitige Oberfläche 100 qcm betrug, sodass als wirksame Oberfläche zur Berechnung der Stromdichte 200 qcm angenommen werden darf.

Die Anodenflüssigkeit wurde durch 2 n-H_2SO_4 gebildet.

Ausführung des Versuches.

Der erste Versuch wurde vorgenommen, um die Reduzierbarkeit des Azoxybenzols in einem vanadinhaltigen Elektrolyten festzustellen. Jakob erhielt nämlich bei seinen an Polynitrokörpern vorgenommenen Untersuchungen in vielen Fällen Azoxykörper in beträchtlicher Menge, und war deshalb wohl zu Zweifeln an ihrer Reduzierbarkeit berechtigt. Ich sah aus diesem Grunde von der Einhaltung eines bestimmten Eigenpotentials des Elektrolyten ab und reduzierte mit der konstanten Stromdichte von 0,5 Amp. 4 Stunden lang. Dabei zeigten sich sehr überraschende Erscheinungen. Das Potential der Kathode hatte anfänglich einen ganz normalen Wert, stieg jedoch im Laufe des Versuches rapid auf 1,9 V. an (P.H. = 1,21 V.). Diese Kathodenspannung machte sich übrigens auch äusserlich schon bemerkbar. Während zu Beginn des Versuches eine Batteriespannung von 6 V. für die gewählte Stromstärke zu hoch war, und durch Vorschaltwiderstand gemindert werden musste, reichten nach kurzer Zeit 10 V. kaum aus, um sie aufrecht zu erhalten. Das Flüssigkeitspotential war nach kurzer Versuchsdauer auf + 0,36 V. (P.H. = — 0,33 V.) angestiegen und zeigte dann keine weitere Aenderung mehr.

[1]) P.H. bedeutet, dass die Potentiale auf die Wasserstoffelektrode bezogen sind.

Die Stromausbeute betrug nach zweistündiger Versuchsdauer 6 %, nach 4 Stunden war sie 0. Eine weitere Fortsetzung des Versuches war somit zwecklos. Das Aussehen des Elektrolyten hatte sich nicht wesentlich geändert, das Azoxybenzol war grösstenteils noch unverbraucht.

Ich möchte hier erwähnen, dass auch Löwenstein bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung zu Kathodenpotentialen von + 1,09 V. (auf die Wasserstoffelektrode bezogen) gelangte.

Die Ursache dieser abnormen Potentialverhältnisse zeigte sich bei dem Herausnehmen der Kathode. Diese war mit einem dichten Körper von grauem Aussehen inkrustiert, der Elektrolyt enthielt neben dem unverändert gebliebenen Azoxybenzol, das infolge der von dem Strome hervorgerufenen Erwärmung geschmolzen war, einen grauen Niederschlag. Von dem am Boden befindlichen kompakten Azoxybenzol liess sich dieser ohne weiteres abscheiden und filtrieren. Den Filterrückstand vereinigte ich dann mit dem durch mechanische Mittel von der Kathode abgetrennten Belag und entfernte durch Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure die anhaftenden Vanadinreste. Der inzwischen heller gewordene Körper hatte die folgenden Eigenschaften:

Auf Zugabe von Aether blieb er unverändert, ein Beweis, dass nicht Azo- oder Azoxybenzol vorlag. Erst nach längerem Behandeln mit Natronlauge bei schwachem Erwärmen war er in Aether löslich, mit Ausnahme eines geringen Rückstandes, der wohl von organischen Salzen herrührte. Dieses Verhalten kennzeichnet den ursprünglichen Körper als das Salz einer organischen Base, die der Natur der Sache nach nur Benzidin sein konnte. Der Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges hatte die folgenden Eigenschaften: In Salzsäure war er gänzlich löslich und lieferte beim Versetzen mit Schwefelsäure eine kristallinische Fällung.

Die Lösung in Schwefelkohlenstoff nahm auf Zugabe von Bromwasser intensive Blaufärbung an.

Eine aus Wasser umkristallisierte Probe bestand aus farblosen Plättchen mit einem Sm.P. 122°. Nach diesem Verhalten liegt also Benzidin vor.

Das Ergebnis der Untersuchung zeigt, dass das zunächst aus dem Azoxybenzol gebildete Azobenzol einer weiteren Reduktion zu Hydrazobenzol anheimfiel, durch dessen Umlagerung das Benzidin entstand.

Der Versuch zeigt ferner, dass eine schwefelsaure Lösung unbrauchbar ist, weil die dadurch bedingte Bildung von Benzidinsulfat zu einer Inkrustierung der Kathode führt, die zwar infolge ihrer Porosität einen Stromdurchgang, wenn auch bei grossem Widerstande zulässt, aber, wie die Resultate der Stromausbeutemessungen zeigten, eine Reduktion schliesslich verhindert.

Es war also notwendig, den Elektrolyten zu ändern, um diese Abscheidung von Benzidinsulfat zu vermeiden. Mit Hinsicht auf die sonstigen Eigenschaften des Benzidins konnte nur ein salzsaurer Elektrolyt verwendet werden.

Reduktion von Azoxybenzol in einer alkoholisch-salzsauren Vanadinlösung.

Die Elektrolyse salzsaurer Lösungen ist stets von Chlorentwicklung begleitet und erforderte deshalb eine Umgestaltung der bei dem ersten Versuche benützten Apparatur, durch welche das Entweichen der Anodengase in die Atmosphäre verhindert wird und welche sie zugleich durch Einleiten in Natronlauge unschädlich macht. In befriedigender Weise war dies ermöglicht durch einen doppelten an der Rührwerksvorrichtung angebrachten Gasabschluss, dessen beide Teile nach demselben Prinzipe gebaut waren, wie der bei dem ersten Versuche angewandte Rührwerksaufsatz.

Die mittlere Bohrung des auf dem Glascylinder sitzenden Gummistopfens trug ein 12 cm langes Glasrohr. Mit diesem war durch einen entsprechenden Gummistopfen ein Glascylinder von 10 cm Höhe und 2,5 cm lichter Weite verbunden, welcher nach oben in ein 1 cm weites und 7 cm hohes Glasrohr überging. An der Uebergangsstelle befanden sich zwei Rohransätze, der eine war mit der an die Wasserstrahlpumpe angeschlossenen und mit Natronlauge gefüllten Waschflasche verbunden, der andere diente zum Einfüllen von Quecksilber und der zum

Schutze gegen das entweichende Chlor übergeschichteten Natriumsulfitlösung. Ein dritter in $^1/_5$ der Höhe angebrachter Rohransatz ermöglichte das Ablassen der Sperrflüssigkeit und war während der Versuche durch Gummischlauch und Federquetschhahn geschlossen.

Durch das in dem grossen Gummistopfen fest sitzende Glasrohr wurde die etwas engere einerseits mit der Tonzelle, andererseits mit der Rührwerksachse verbundene Glasröhre beweglich durchgeführt. Sie besass in der Höhe der Verengung des äusseren Glasmantels eine kleine, durch Aufblasen hergestellte Oeffnung. Die hier entweichenden Anodengase wurden von dem Kathodenraum durch einen etwas weiter unten vermittels eines Gummistopfens angebrachten Glasmantel von 7 cm Höhe und 2 cm Durchmesser und durch Quecksilber abgeschlossen.

Der Abschluss gegen die Atmosphäre liess sich durch die auf dem engeren Teil des äusseren Rohres aufgesetzte luftdichte Rührwerksvorrichtung (s. Hofer und Moest) bewerkstelligen.

Da es bei starkem Rühren zu befürchten war, dass Sperrquecksilber oder Natriumsulfitlösung in den Kathodenraum gelangte, setzte ich auf die rotierende Glasröhre unter dem grossen Gummistopfen einen 3 cm weiten Glasring mit Hilfe eines Korkstopfens auf.

Die hier beschriebene Vorrichtung wurde später auch von Ott[1]) benützt und ist in seiner Dissertation durch Beschreibung und Zeichnung ausführlich erläutert.

Für die Potentialmessungen erwies es sich in Anbetracht der salzsauren Lösung vorteilhafter, die Merkurosulfatelektrode gegen eine Dezinormal-Kalomel-Elektrode auszuwechseln, auf welche sich die folgenden direkt gemessenen Potentialwerte beziehen. Ihr Wasserstoffwert betrug — 0,33 V.

Gewinnung der salzsauren Vanadinlösung.

Es lag nahe, die noch in grösserer Menge vorhandene Vanadylsulfatlösung durch Baryumchlorid zu Vanadylchlorid umzusetzen und es schien mir dies am zweckmässigsten durch

[1]) Dissertation, München 1911.

Zugabe der äquivalenten Menge des letzteren ausführbar. Es musste dabei überraschen, dass schon, nachdem erst die Hälfte zugesetzt war, der Baryumsulfatniederschlag sich anscheinend nicht vermehrte. Eine abfiltrierte Probe ergab bei der Zugabe von Schwefelsäure, dass tatsächlich Chlorbaryum im Ueberschuss vorhanden war. Diese Erscheinung ist nur so zu erklären, dass das Baryumchlorid eine bei dem vierwertigen Vanadin auch sonst häufig beobachtete Bildung von Komplexen von Salzen veranlasst, durch welche ein grosser Teil der SO_4-Reste der Fällung entzogen wird. Dadurch ist eine vollständige Abscheidung der Schwefelsäure unmöglich; zudem ist die resultierende Lösung baryumhaltig, was wegen der Gefahr eines dadurch möglichen Basischwerdens des Elektrolyten in der Nähe der Kathode nicht zulässig war.

Die in Abbegs Handbuch der anorganischen Chemie enthaltene Angabe, dass Vanadinpentoxyd durch Salzsäure zu Vanadylchlorid gelöst wird, veranlasste mich, die gewünschte Lösung auf diesem Wege darzustellen. Um für diesen Zweck das Vanadinpentoxyd in möglichst feinpulveriger Form zu erhalten, nahm ich das Abrösten von Ammoniumvanadinat in der Platinschale unter gutem Umrühren und bei mässiger Temperatur vor. Ich konnte mich mehrmals überzeugen, dass beim Ueberschreiten der Sinterungstemperatur ein Auflösen nahezu unmöglich ist.

Die Einwirkung von Salzsäure auf Vanadinpentoxyd lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$V_2O_5 + 6\,HCL = 2\,VOCL_2 + 3\,H_2O + CL_2;$$

das Gemisch von Vanadinpentoxyd mit konzentrierter Salzsäure war dunkelbraun. Zur Beschleunigung der Reaktion und um das Chlor zu vertreiben, erhitzte ich auf Wasserbadtemperatur, durch Einleitung von Salzsäuregas war eine hohe Konzentration an Chlorwasserstoff angestrebt. Diese mehrere Tage lang durchgeführte Arbeitsweise erzielte nur eine schwach grün gefärbte Lösung, das Vanadinpentoxyd war zum grossen Teil noch unverändert.

Viel wirksamer war ein elektrolytisches Lösungsverfahren. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, dass durch elektrolytische Reduktion der gelöste Vanadinanteil in die zwei- und

dreiwertige Stufe übergeführt wird, die infolge ihres starken Reduktionsvermögens das Vanadinpentoxyd reduziert. Der Versuch bestätigte dies.

Die Vanadinlösung mit dem aufgeschlämmten Vanadinpentoxyd wurde in einem Filtrierstutzen bei guter Durchmischung vermittels eines Witt'schen Rührers an der 100 qcm grossen glatten Drahtnetzelektrode reduziert. Der Anodenraum war durch eine Pukallzelle getrennt, im Kathodenraum befand sich die Suspension des Vanadinpentoxyds in konzentrierter Salzsäure. Die Stromstärke wurde so einreguliert, dass an der Kathode nur schwache Wasserstoffentwicklung stattfand. Nach 5stündiger Reduktion hinterblieb nur mehr eine geringe Menge von gesintertem Vanadinpentoxyd, welches sich wegen seiner grobkörnigen Form der Einwirkung entzogen hatte.

Um bei den vielen Versuchen an Vanadinmaterial sparen zu können, musste ich infolge der sich als notwendig herausstellenden hohen Konzentration die bei den Versuchen abfallenden Vanadinrückstände auf brauchbare Vanadinlösungen verarbeiten. Der hohe Preis der reinen Vanadinpräparate liess den Aufwand an Zeit und Material rationell erscheinen.

Das Vanadin lag dabei in der Form vor, die bei dem Uebertreiben des Anilins mit Wasserdampf aus dem alkalischen Elektrolyten als Destillationsrückstand hinterblieb. Es war durch organische Reste verunreinigt, zu deren Entfernung in Salzsäure aufgenommen und filtriert wurde. Die weitere Verarbeitung zielte auf eine Ueberführung des im Filtrate enthaltenen Vanadins in das Ammoniumvanadinat ab.

Um dies zu erreichen, oxydierte ich die salzsaure Vanadinlösung durch mehrstündiges Erhitzen in konzentrierter Salpetersäure zur Vanadinsäure und nahm diese mit 10 %iger Natronlauge auf; der Zusatz der letzteren erfolgte bis zur schwachalkalischen Reaktion. Der resultierende nahezu schwarze Rückstand wurde nach dem Abfiltrieren von dem gelösten Anteile wiederholt mit Salpetersäure behandelt, worauf er mit Natronlauge nahezu vollständig in Lösung ging. Vermutlich bestand er aus Hydroxyden des drei- und vierwertigen Vanadins.

Die alkalische gelbgefärbte Lösung der Vanadinsäure wurde nun mit dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten

Salmiaklösung versetzt. Der ausfallende feinkörnige Niederschlag schied sich nach einstündigem Stehen in dichten Krusten auf dem Boden und an den Wandungen des Gefässes ab. Nach mehrmaligem Dekantieren wurde abgenutscht und mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen.

Das so gewonnene Vanadinat enthielt noch geringe organische Beimengungen, dies ergibt sich aus dem folgenden Verhalten. Beim Abrösten nahm es zunächst eine ziegelrote Farbe an, als die Temperatur eine bestimmte Höhe erreicht hatte, wurde aber die Masse plötzlich blauschwarz. Diese von dem vierwertigen Vanadin veranlasste Färbung deutet die Oxydation der organischen Reste durch das hier als Sauerstoffüberträger wirkende Vanadinpentoxyd an. Bei weiterem Erhitzen nahm das Röstgut wieder eine ziegelrote Farbe an, die auch noch bestehen blieb, als alles Ammoniak vertrieben und somit der Röstprozess beendigt war. Das Auflösen in Salzsäure erfolgte nach dem oben angegebenen elektrolytischen Lösungsverfahren. Diese Regeneration, welche nur die gewöhnlichen Laboratoriumsmittel erfordert, führt allerdings erst auf einem Umwege zum Ziel. Die direkte Ueberführung der Vanadinreste in Vanadinpentoxyd durch einfaches Abrösten liefert dieses in kompakter unangreifbarer Form und ist deshalb nicht anwendbar.

Eine bestimmte Stufe des Vanadins war nicht notwendig. Für die Zwecke, die eine niedrige Oxydationsstufe erforderten, konnte die Lösung noch weiter elektrolytisch reduziert werden; im entgegengesetzten Falle oxydierte ich sie mit Wasserstoffsuperoxyd. Es lag nahe, auch diese Oxydation elektrolytisch durchzuführen, aber schon bei geringer Stromdichte trat Chlor auf, welches wegen der Störung der Flüssigkeitspotentialmessungen bei Ausführung der Reduktionsversuche vermieden werden musste.

Die Gehaltsbestimmung der so erhaltenen Vanadinlösung nahm ich durch Ueberführung in Vanadylsulfat und Titration mit Kaliumpermanganat in der folgenden Weise vor:

3 Proben zu je 20 ccm wurden in der Wärme mit Wasserstoffsuperoxyd bis zur Gelbfärbung versetzt und dann

unter Zugabe von schwefliger Säure und verdünnter Schwefelsäure wiederholt auf dem Wasserbade eingedampft, bis auch bei längerem Erhitzen ein feuchter Rückstand hinterblieb.

Der Gehalt an freier Salzsäure wurde durch eine Fällung mit Silbernitrat festgestellt. Dazu ist zu bemerken, dass längeres Erhitzen des Fällungsgemisches leicht zur Abscheidung von Vanadinsäure führt. Die schnellere azidimetrische Methode versagte hier, weil schon vor dem Eintritt des Farbenumschlages die Vanadinlösung wahrscheinlich durch Bildung von basischem Salz braun wird.

Die nun gewonnene salzsaure Vanadinlösung bedurfte noch einer besonderen Vorbehandlung. Bei einer als Vorversuch ausgeführten elektrolytischen Reduktion wurde nämlich auf der Kathode ein tiefschwarzer Ueberzug beobachtet. Das Kathodenpotential stieg schon bei ganz geringen Stromdichten so hoch an, dass Wasserstoffentwicklung eintrat; die Stromausbeute war dabei sehr gering. Diese Erscheinung konnte nur durch den schwarzen Kathodenbelag hervorgerufen werden, um diesen zu untersuchen, behandelte ich ihn mit verdünnter Salzsäure; dabei trat nur zum Teil Auflösung ein. Durch warme Salpetersäure wurde er vollständig gelöst. Ausser Vanadin wurde durch eine qualitative Analyse auch Eisen, Nickel und Antimon nachgewiesen, jedenfalls waren diese Metalle schon in dem Ammoniumvanadinat enthalten.

Die Entfernung der in geringen Mengen vorliegenden Verunreinigungen nahm ich auf elektrolytischem Wege durch kathodische Abscheidung unter Einhaltung solcher Stromstärken vor, dass an der Kathode schwache Wasserstoffentwicklung stattfand. Die verbrauchte Salzsäure wurde in dem Masse ersetzt, dass die Lösung stets klar blieb. Dabei war das Vanadin allerdings fast bis zur zweiwertigen Stufe reduziert, als die Belagbildung aufhörte. Für die meisten Zwecke wäre sein Potential zu hoch gewesen, weshalb ich eine Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd vornahm bis die ursprünglich lavendelblaue Farbe der Lösung in dunkelblau umgeschlagen hatte. Das nun gemessene Eigenpotential betrug — 0,40 V. (P.H. — 0,73 V.).

Elektrolyse der salzsauren Vanadinlösung — Einfluss des Stromes auf die Hilfselektrode.

Es war wichtig, festzustellen, wie sich das salzsaure Vanadin bei der elektrolytischen Reduktion verhält. Ausserdem sollte noch geprüft werden, ob die an der Hilfselektrode gemessenen Werte mit dem Potential der Flüssigkeit identisch sind, da es nicht ausgeschlossen war, dass der Reduktionsstrom die Messung des Potentials in irgend einer Weise beeinflussen würde. Der Elektrolyt wurde gebildet durch

250 ccm Vanadinlösung (0,3 Grammatome V / 1000 ccm
3 n-Salzsäure im Anodenraum.

Als Kathode diente ein Platindrahtnetz von 100 qcm einseitiger Oberfläche. Die Stromstärke betrug 0,25 Amp., das Eigenpotential der Lösung war zu Beginn des Versuches — 0,42 V. (P.H. = — 0,75 V.), das Kathodenpotential stieg sogleich beim Einschalten auf + 0,74 V. (P.H. + 0,41 V.), wobei eine lebhafte Wasserstoffentwicklung beobachtet wurde. Die Spannung der Hilfselektrode betrug schon nach einstündiger Elektrolyse + 0,36 V. (P.H. + 0,03 V.), nach Unterbrechung des Stromes gingen die Beträge stetig zurück, zuletzt trat bei — 0,06 V. anscheinend Konstanz ein.

Aehnliche Erscheinungen zeigten sich bei dem nachfolgenden Kontrollversuch, wobei die Zusammensetzung des Elektrolyten die gleiche war. Die Beobachtungsresultate sind nachfolgend in einer Tabelle zusammengestellt.

Zeit	Stromstärke	Potentialwerte				Stromausbeutemessungen		
		Kathode		Hilfselektrode				
		Cal.	P.H.	Cal.	P.H.	Knallg.	Wasserst.	%
12h 50	0,4	+ 1,04	+ 0,71	+ 0,35	0,02	63	36	14,4
1 10	0,4	1,07	0,74	0,33	0	55	30	20,0
20	0,4	1,06	0,73	0,33	0	19	10	20,6
30	0,4	1,00	0,67	0,31	— 0,02	17	9	19,6
35	0	0,40	0,07	0,26	0,07	—	—	—
40	0	0,36	0,03	0,18	0,15			
45	0	0,30	— 0,03	0,14	0,19			
50	0,05	0,76	+ 0,43	0,26	0,07			
2 0	0,05	0,88	0,55	0,28	0,05			
15	1,0	1,16	0,83	0,36	+ 0,03	60	29	27,5
20	1,0	1,24	0,91	0,38	0,05			
50	1,5	1,20	0,87	0,36	0,03	45	27	10
3 15	1,5	1,20	0,87	0,38	0,05	—	—	—

Cal. = gemessene Potentiale. Die ursprünglich dunkelblaue Lösung war zuletzt hellgrün.

Nach 12 stündiger Stromlosigkeit ging das Flüssigkeitspotential auf — 0,02 V. zurück. Diese Versuchstabelle lässt die geringe depolarisierende Wirkung der angewandten Vanadinlösung daran erkennen, dass selbst bei ganz geringen Stromdichten die Stromausbeute sehr gering war. Ausserdem fällt auf, dass die Werte der Hilfselektrode während des Stromdurchganges nahezu konstant blieben, selbst bei Aenderung der Stromstärke, während nach dem Ausschalten ein allmählicher Rückgang erfolgte.

Daraus geht hervor, dass der Reduktionsstrom auf die Hilfselektrode einen Einfluss ausübt. Zunächst wäre denkbar, dass durch Stromlinien solche Störungen hervorgerufen würden. Ich führte nun eine Reihe von Versuchen aus, wobei die aus einer Drahtnetzkappe gebildete Hilfselektrode durch einen Glasmantel geschützt war; jedoch auch hier zeigten sich dieselben Erscheinungen, die Werte waren die gleichen. Diese sind noch ganz unabhängig von Beanspruchung des Rührwerkes, was die nicht fernliegende Vermutung widerlegt, dass die Durchmischung unvollständig war, sodass sich in der Nähe der Hilfselektrode eine andere Lösung vorfindet als in dem Elektrolyten selbst.

Zur Erkenntnis ihrer eigentlichen Ursache führte schliesslich die bei allen Versuchen gemachte Beobachtung, dass mit dem Auftreten von Wasserstoffblasen der ungewöhnliche Anstieg erfolgte. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Werte, wenn sie auf die Wasserstoffelektrode bezogen werden, sich von dieser wenig unterscheiden, kann kein Zweifel bestehen, dass die Beladung der Hilfselektrode weniger von dem Vanadin als von dem Wasserstoff herrührt. Der unter Atmosphärendruck stehende Wasserstoff ruft natürlich eine stärkere Polarisation hervor und macht die Hilfselektrode zu einer Wasserstoffelektrode.

Diese Erklärung von dem Einfluss des molekularen Wasserstoffs auf die Hilfselektrode steht scheinbar im Widerspruch mit der Erfahrung, dass an einer über das Potential der Umgebung hinaus polarisierten Elektrode sofort eine kräftige Elektrolyse einsetzen muss. Sicherlich wird auch hier die stärker polarisierte Drahtnetzelektrode auf die umgebende Lösung eine Reduktionswirkung ausüben, die jedoch wegen

der durch den vorigen Versuch festgestellten geringen Depolarisationswirkung nur mit mässiger Geschwindigkeit erfolgt. Dem auf diese Weise stattfindenden Ausgleich der Spannung von Hilfselektrode und Vanadinlösung wirkt der molekulare Wasserstoff entgegen, welcher die ursprüngliche Polarisation wiederherstellt, sodass der Zustand der Elektrode unverändert bleibt.

Demnach wird auch bei der Reduktion einer Vanadinlösung von niedrigem Eigenpotential und entsprechend höherem Depolarisationsvermögen die Hilfselektrode durch den Wasserstoff weniger beeinflusst werden. Erfolgt die Ladung der Hilfselektrode mit der gleichen Geschwindigkeit, wie der Ausgleich gegen die Lösung, so gibt die Hilfselektrode die richtigen Vanadinpotentiale an. Das dürfte wohl auch der Grund sein, weshalb Löwenstein und andere mit der von mir gewählten Anordnung der Potentialmessung trotz der Wasserstoffentwicklung richtige Werte erhielten, als Nitrobenzol und seine Derivate bei Anwesenheit von Vanadin reduziert wurde. Dabei lag eben eine Vanadinlösung mit nur — 0,50 V. (auf Wasserstoff bezogen) und darunter vor.

Nachdem so die Ursache der abnormen Potentialangaben festgestellt war, hatte ich auch ein Mittel, sie zu vermeiden. Bei Ausführung der Messungen ist die Stromstärke so zu wählen, dass keine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Unter Einhaltung dieser Bedingung führte ich die Reduktion einer Vanadinlösung durch und erhielt regelmässige Werte, die sich auch nach dem Ausschalten meistens unverändert hielten. Kleine Unregelmässigkeiten, wenn auch in geringerem Masse als oben, zeigten sich auch dann noch und bestanden darin, dass während des Stromdurchganges ein vorübergehender Potentialabfall eintrat, für den sich keine bestimmte Erklärung finden lässt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass eine Wasserstoffentwicklung, die den Elektrolyten mit Wasserstoff sättigt aber von aussen nicht wahrnehmbar war, dieselbe verursachte. Die andere Möglichkeit ist die Einwirkung von Stromlinien. Diese durch einen Schutz der Hilfselektrode vermittels eines Glasmantels abzuhalten, ist im Interesse der Diffusion nicht zulässig. Der sicherste Weg, um sie unschädlich zu machen,

ist die Ausführung der Messungen ausserhalb des Elektrolytengefässes. Diese mussten wegen der oxydierenden Wirkung des zugesetzten organischen Körpers rasch erfolgen, was durch eine schon von Ott[1]) beschriebene Aufsaugevorrichtung erreicht wurde.

Eine Beschreibung derselben erübrigt sich, da eine solche nebst Zeichnung bereits in der vorgenannten Dissertation vorliegt.

1. Reduktionsversuch. Bestimmung des Mindestpotentials für die Einwirkung des Vanadins.

Ein Reduktionsvorgang ist nur dann möglich, wenn das Potential des Reduktionsmittels das Oxydationspotential des zu reduzierenden Körpers übertrifft; demnach findet auch die Reduktion des Azoxybenzols erst von einem bestimmten Potential der Vanadinlösung ab statt. Da es mir daran lag, die Reduktion auch bei möglichst niedrigen Potentialen auszuführen, war die Kenntnis dieses Betrages für mich von Interesse, weil sie mir einen Anhaltspunkt für die einzuhaltenden Potentiale bot.

Die Bestimmung ist im Prinzip einfach, denn eine entsprechend reduzierte Vanadinlösung stellt sich von selbst auf diesen Betrag ein, wenn sie mit dem Azoxybenzol zusammentrifft. Der Potentialrückgang erfolgt wegen der gleichzeitig stattfindenden Oxydation des Vanadinsalzes. Dabei muss berücksichtigt werden, dass der Vorgang zuletzt mit geringer Geschwindigkeit verläuft und deshalb eine beträchtliche Zeit bis zum Eintreten der Konstanz erforderlich ist. Da aus diesem Grunde die Werte leicht unsicher werden, führte ich die Bestimmung mehrmals und unter verschiedenen Bedingungen aus.

Der Versuch gestaltete sich folgendermassen:

50 ccm Vanadinlösung (0,8 G. A. Vanadin und 1,5 G. M. H Cl pro 1000 ccm) versetzte ich mit 150 ccm Aethylalkohol und reduzierte sie elektrolytisch bis zu einem Eigenpotential + 0,24 V. (P. H. — 0,07 V.) Dieser Wert entspricht einem Gemisch von zwei- und dreiwertigem Vanadin und liess erwarten, dass die Lösung zu einer Reduktion befähigt ist. Nun

[1]) Dissertation, München 1911.

versetzte ich sie mit 5 g Azoxybenzol und mischte sie durch längeres Schütteln gut durch. Schon aus der Farbenänderung liess sich die Reduktion erkennen, die Lösung war blaugrün geworden und ihr Eigenpotential war nach 5 Minuten auf + 0,10 V., nach 10 Stunden auf + 0,06 V. (P.H. — 0,27) zurückgegangen.

Dieser Betrag hielt sich noch mehrere Stunden unverändert, obgleich noch Azoxybenzol im Ueberschuss vorhanden war und dürfte deshalb wohl das zu bestimmende Mindestpotential sein. Dies bestätigte auch ein weiterer Kontrollversuch.

Dabei benützte ich dasselbe Gemisch von Vanadinlösung mit Azoxybenzol und steigerte durch elektrolytische Reduktion das Potential auf + 0,14 V. Die eine Hälfte der Lösung erhitzte ich dann längere Zeit auf 50°, während die andere auf Lufttemperatur gehalten wurde; nach 12 Stunden hatten beide Teile dasselbe Potential (+ 0,06 V). Dabei war in beiden Fällen noch unverändertes Azoxybenzol vorhanden.

Ich möchte noch anfügen, dass die bei den späteren Versuchen angewandten Vanadinlösungen, soweit sie über + 0,06 V. hinaus reduziert waren, nach längerem Stehen mit Azoxybenzol durch dieses zu dem gleichen Potential oxydiert wurden. Daraus geht hervor, dass das Mindestpotential von der Konzentration der Salzsäure und jener des Alkohols unabhängig ist, also einen ganz konstanten Wert besitzt. Die verhältnismässig rasche und sichere Einstellung bedeutet einen grossen Vorteil vor der direkten Bestimmung des Oxydationspotentials von Azoxybenzol, beispielsweise durch Eintauchen eines Platinbleches in eine salzsaure Suspension desselben.

Die Reduktion des Azoxybenzols fand bei dem vorstehenden Versuche zumeist bei niedrigem Vanadinpotential statt, deshalb war es wichtig, auch die Reaktionsprodukte kennen zu lernen. Bei der Untersuchung des Elektrolyten verfuhr ich in der folgenden Weise:

Da ein direktes Ausäthern bei der hohen Alkoholkonzentration nicht durchführbar war, destillierte ich zuerst den Alkohol am absteigenden Kühler ab. Das durch übergegangenes Azoxybenzol gelb gefärbte alkoholische Destillat lohnte eine weitere Untersuchung nicht. Aus dem grüngefärbten Destillationsrückstand

wurde das Azoxybenzol, sowie etwas vorhandenes Azobenzol durch Ausäthern entfernt. Der gelbe Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges lieferte beim Umkristallisieren aus Methylalkohol gut ausgebildete gelbe Nadeln vom Sm. P. 36°, er bestand demnach aus Azoxybenzol. Die Anwesenheit grösserer Mengen von Azobenzol hätte sich durch Auskristallisieren der für diesen Körper charakteristischen Tafeln erkennen lassen.

Der blaugefärbte Ausätherungsrückstand lieferte beim Versetzen mit Schwefelsäure einen weissen kristallinischen Niederschlag von Benzidinsulfat, dessen Gewicht nach dem Abfiltrieren und Trocknen bei 110° 4,06 g betrug. Seine Identifizierung wurde durch die bei dem ersten Versuche angeführten Reaktionen vorgenommen. Die mittels Ammoniak frei gemachte und umkristallisierte Base hatte auch hier den Sm. P. 122°.

Das Filtrat versetzte ich dann mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Die nun vorgenommene Wasserdampfdestillation ergab ein anilinhaltiges Destillat. Aus diesem wurde nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade 0,7 g Anilinchlorhydrat gewonnen.

Die Reduktion erfolgte also über das Azobenzol hinweg zu Hydrazobenzol, dessen grösster Teil in Benzidin umgelagert wurde, während der Rest durch weitere Reduktion Anilin lieferte. Die in Benzidin übergeführte Menge des Azoxybenzols beträgt 2,8 g, in Anilin gingen 0,5 g über.

Qualitative und quantitative Bestimmung von Azoxybenzol und Azobenzol.

Bei der vorhergehenden Untersuchung auf die Anwesenheit von Azoxy- und Azobenzol benützte ich den Umstand, dass diese Körper sich beim Umkristallisieren in einer gut ausgebildeten Form abscheiden zum Nachweis derselben. Diese auf rein äusserliche Merkmale gegründete Nachweismethode muss bei geringen Mengen des einen oder anderen Körpers natürlich versagen und deshalb suchte ich sie durch eine chemische zu ersetzen, die auch geringe Mengen des einen Bestandteiles noch erkennen und womöglich bestimmen lässt.

Die im „Handbuch der organischen Chemie von Beilstein“ enthaltene Angabe, dass Azoxybenzol in alkoholischer Lösung durch Zinnchlorür und Salzsäure fast nur zu Anilin reduziert wird, während Azobenzol unter diesen Bedingungen in Benzidin und 2 — 4 Diamidobiphenyl übergeht, veranlasste mich, diese Angabe zu prüfen, um sie für meine Zwecke verwenden zu können.

Ich löste je 0,5 g Azoxybenzol und Azobenzol in 15 ccm 95 %igem Aethylalkohol und setzte zu beiden Lösungen in der Hitze so lange eine salzsaure Zinnchlorürlösung, bis völlige Entfärbung eingetreten war. Diese erfolgte bei Azobenzol schneller und mit einer geringeren Menge als bei Azoxybenzol. Mit Schwefelsäure entstand nur bei dem ersteren ein kristallinischer Niederschlag von dem charakteristischen Aussehen des Benzidinsulfats. Sein Gewicht betrug 0,56 g und würde auf 0,4 g Azobenzol schliessen lassen, also zu niedrige Werte liefern. Der Verlust ist, wie auch spätere Untersuchungen bestätigten, auf Rechnung des 2—4 Diamidobiphenyls zu setzen, dessen schwefelsaures Salz in Wasser löslich ist.

Die Untersuchung des Filtrates auf die Anwesenheit von Anilin ergab ein negatives Resultat, dagegen liessen sich aus dem mit Azoxybenzol erhaltenen Reaktionsprodukte 0,73 g salzsaures Anilin gewinnen, die auf das Ausgangsmaterial umgerechnet 0,51 g entsprechen und so mit der angewandten Menge in einer für meine Zwecke genügenden Genauigkeit übereinstimmen.

Dieselbe Zinnchlorürreaktion mit einem Gemisch von 0,5 g Azobenzol und der gleichen Menge Azoxybenzol angestellt, lieferte Anilin- und Benzidinmengen, die bei der Umrechnung 0,39 g Azo- und 0,46 g Azoxybenzol entsprechen.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass ein qualitativer Nachweis von Azobenzol durch die Bildung von Benzidin bei der Reduktion des Zinnchlorür gegeben ist, dass jedoch eine quantitative Bestimmung auf diese Weise sich nicht durchführen lässt. Dagegen geht das Azoxybenzol glatt in Anilin über, sodass aus der Menge des letzteren das Azoxybenzol berechnet werden kann.

Einfluss des Alkohols auf die Reduktion des salzsauren Vanadins.

Gelegentlich der elektrolytischen Vorreduktion einer Vanadinlösung machte ich die Beobachtung, dass auf Zugabe von Aethylalkohol die Kathodenpotentiale bei konstanter Stromstärke sehr bedeutend anstiegen, obwohl die Stromdichte durch die Vergrösserung des eintauchenden Teiles der Kathode verringert worden war. Es war allerdings denkbar, dass die Verminderung der Gesamtkonzentration den Reduktionsverlauf verzögerte oder auch, dass das Vanadin schon eine so weitgehende Reduktion erfahren hatte, die eine Weiterreduktion nur bei höherem Kathodenpotential zulässt. Immerhin schien mir die Ursache für einen solch raschen Anstieg nicht ausreichend, und um den eventuellen Einfluss des Alkohols genauer studieren zu können, führte ich zwei weitere Parallelversuche mit derselben Vanadinstufe bei gleicher Konzentration aus, wobei das einemal mit und das anderemal ohne Alkoholzusatz gearbeitet wurde. In beiden Fällen kam ein platiniertes Platinblech als Kathode zur Verwendung.

Bei dem ersten Versuche hatte der Elektrolyt die folgende Zusammensetzung:

30 ccm salzsaure Vanadinlöung 1,4 (G. A. V. / 1000 ccm)
90 „ Aethylalkohol (95 %ig).

Die Gesamtkonzentration an Vanadin betrug also 0,35 Grammatome pro Liter, an Alkohol war die Lösung 71 %ig.

Die Resultate waren folgende:

Zeitdauer	Stromstärke	Potentialwerte				Temperatur
		Kathode		Hilfselektrode		
		Cal.	P. H.	Cal.	P. H.	
5 '	0,25	+ 0,39	+ 0,06	0	— 0,33	53
10 '	0,10	0,33	0,03	0	0,33	60
15 '	0,10	0,39	0,03	0		60
25 '	0,10	0,38	0,05	0	—	51
30 '	0,05	0,33	0			50
50 '	0,05	0,36	0,03			50

Die ganze Elektrolyse war von Wasserstoffentwicklung begleitet. Den Unterschied gegen eine rein wässerige Lösung derselben Vanadinkonzentration und gleichem Eigenpotential macht folgende Tabelle ersichtlich:

Zeitdauer	Stromstärke	Potentiale				Temperatur
		Kathode		Hilfselektrode		
		Cal.	P. H.	Cal.	P. H.	
10 '	0,25	+ 0,31	— 0,02	0	— 0,33	50
25 '	0,25	0,28	0,05	0	— 0,33	50
45 '	0,25	0,31	0,02	+ 0,01	— 0,32	50
1 05 '	0,10	0,24	0,09	0,02	— 0,31	50
1 40 '	0,10	0,26	0,07	0,04	— 0,29	50
2 00 '	0,25	0,35	0,02	0,06	— 0,27	50

Die Stromausbeute war quantitativ, die Kathodenpotentiale hatten den zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Betrag noch nicht erreicht. Die Unterschiede sind so beträchtlich, dass ein die Reduktion störender Einfluss des Alkohols zweifellos vorliegt. Es muss hier angenommen werden, dass der Alkohol die Dissoziation des Vanadins zurückdrängt, d. h. die Konzentration an Vanadinionen vermindert. Dies zeigt sich auch an der durch Alkohol hervorgerufenen Verringerung der Leitfähigkeit, zu deren Beobachtung ich mehrfach Gelegenheit hatte. Aus dem Zusammenhange der Konzentration an Vanadinionen und der Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges sind die oben genannten Unterschiede ohne weiteres erklärlich.

Die Versuche mit Methylalkohol ergaben, dass dessen schädliche Wirkung grösser ist.

Nach diesen Erfahrungen lag es nahe, den Alkohol ganz zu vermeiden und die Reduktion des Azoxybenzols nur in wässeriger Suspension auszuführen. Ich machte einen solchen Versuch, konnte jedoch nach 12stündiger Elektrolyse weder Anilin noch Benzidin nachweisen. Die Gründe dafür liegen jedenfalls in der zu geringen Löslichkeit des Azoxybenzols in dem wässerigen Elektrolyten; das feste Azoxybenzol selbst wird kaum angegriffen, da es eine zu geringe Berührungsfläche dar-

bietet. Die Anwendung von Alkohol lässt sich aber nicht ganz umgehen und daher wurde bei einem weiteren Versuche wieder ein geringer Alkoholzusatz gemacht.

2. Reduktionsversuch mit Azoxybenzol.

Im Kathodenraum befand sich die in der folgenden Weise hergestellte Mischung:

100 ccm Vanadinlösung (1,4 G. A.V. / 1000 ccm)
5 „ Aethylalkohol (95 %ig)
5 g Azoxybenzol.

Die Gesamtkonzentration an Vanadin betrug 1,3 G. A.V. 1000 ccm bei einem Alkoholgehalte von 4 %.

Als Kathode benützte ich hier ein platiniertes Platinblech von 50 qcm Umgrenzungsfläche. Die aktive Oberfläche war infolge der Platinierung bedeutend grösser und es durfte erwartet werden, dass so bei grösseren Stromstärken niedrige Kothodenpotentiale eintreten würden. Die Versuchstemperatur war 70°.

Die den Anodenraum abschliessende Tonzelle war mit verdünnter Salzsäure zu $^3/_4$ gefüllt. Die Versuchsresultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Zeitdauer	Stromstärke	Temperatur	Potentiale			
			Kathode		Hilfselektrode	
			Cal.	P. H.	Cal.	P. H.
12h 10	0,5	50	0,18	— 0,15	— 0,08	— 0,41
12 20	0,5	51	+ 0,21	— 0,12	— 0,07	0,40
12 55	0,5	50	0,20	— 0,13	— 0,06	0,39
55	0,25	50	0,17	— 0,16	— 0,06	0,39
1 10	0,25	51	0,17	— 0,16	— 0,05	0,38
1 15	1,0	52	0,25	— 0,08	— 0,03	0,36
1 45	0,8	52	0,23	— 0,10	— 0,01	0,34
2 30	1.0	50	0,27	— 0,06	— 0,01	0,34
2 55	1,0	50	0,30	— 0,03	— 0,01	0,32

Versuch 12 Stunden unterbrochen, Fortsetzung der Versuchsreihe siehe nächste Seite.

Die zuletzt eingetretene dunkelbraune Färbung des Elektrolyten machte einen Zusatz von 4 ccm konz. Salzsäure notwendig. Der Elektrolyt löste sich daraufhin mit grüner Farbe auf.

Fortsetzung der Versuchstabelle.

Zeitdauer	Stromstärke	Temperatur	Potentiale			
			Kathode		Hilfselektrode	
			Cal.	P. H.	Cal.	P. H.
8h 00	0,5	60	+ 0,16	— 0,17	+ 0,01	— 0,32
8 00	1,0	60	0,26	— 0,07		
8 15	1,0	58	0,29	— 0,04	0,03	— 0,30
8 15	0,75	58	0,25	— 0,08		
8 25	0,75	58	0,32	— 0,01		
8 25	0,5	58	0,25	— 0,08		
8 30	0,5	57	0,28	— 0,05	0,04	— 0,29
35	0,4	57	0,23	— 0,10	0,05	— 0,28
40	0,4	57	0,25	— 0,08	0,06	— 0,27
9 15	0,25	58	0,27	— 0,06	0,08	— 0,25
9 20	0,2	57	0,25	— 0,08		
9 45	0,1	57	0,23	— 0,10	0,10	— 0,23
9 55	0,10	57	0,23	— 0,10	0,06	— 0,27
10 15	0,10	57	0,27	— 0,06	0,08	— 0,25
Das konstante Ansteigen des Flüssigkeitpotentials zeigte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Vanadin und Azoxybenzol den einer Stromstärke von 0,10 Amp. entsprechenden Umfang noch nicht erreicht hat. Um sie zu erhöhen, setzte ich 5 ccm Alkohol zu.						
10 20	0,10	57	+ 0,27	— 0,06	+ 0,07	— 0,26
40	0,10	58	0,33	0	0,13	— 0,20
11 45	0,05	58	0,31	0,02	0,10	— 0,20
1 20	0	55	—	—	0,06	— 0,27
20	0,1	55	0,30	0,03	0,09	— 0,24
2 50	0,1	55	0,33	0	0,11	— 0,22
			über Nacht ausgeschaltet			
8 30	—	60	—	0,06	0,27	
9 00	0,05	60	+ 0,39	+ 0,06	+ 0,11	— 0,22

Wie der letzte Wert in der Tabelle zeigt, tritt trotz der geringen Stromstärke von 0,05 Amp. Wasserstoffentwicklung ein, sodass der Versuch unterbrochen werden musste.

Von dem angewandten Azoxybenzol waren noch 4 g übrig, der Rest war in Anilin und Benzidin übergegangen, deren geringe Mengen nicht bestimmt wurden. Azobenzol konnte durch keine der versuchten Nachweismethoden festgestellt werden.

Die Ergebnisse des Versuches sind indessen trotz der geringen Menge reduzierten Azoxybenzols insofern von Bedeutung, als sich daraus die für den nächsten Versuch günstigeren Bedingungen ableiten.

Die platinierte Kathode eignet sich für die Reduktion einer Vanadinlösung mit niedrigem Eigenpotential, wird aber schon bei + 0,10 V. (P. H. — 0,23 V.) unbrauchbar. Das Depolarisationsvermögen ist bei diesem Gemische schon soweit vermindert, dass die Reduktion selbst bei ganz geringen Stromstärken zur Wasserstoffentwicklung führt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer blanken Platinkathode, deren Ueberspannung sehr viel höher ist, sodass die Wasserstoffentwicklung erst bei einem hohen Kathodenpotential stattfindet, damit wird deshalb auch eine stärkere Reduktionswirkung ausgeübt. Um dabei gleichzeitig die Diffusion zu fördern, ist die Anwendung einer Drahtnetzelektrode angezeigt. Der Versuch zeigt ferner an dem fortwährenden Ansteigen der Flüssigkeitspotentiale, dass die Reduktion des Azoxybenzols mit geringerer Geschwindigkeit erfolgt, als der durchgeschickten Stromstärke entspricht. Es ist möglich, dass die Alkoholkonzentration der Lösung nicht genügend gross war, um beträchtliche Mengen von Azoxybenzol zu lösen. Es bleibt daher nichts übrig, als durch Anwendung von mehr Alkohol die Konzentration an gelöstem Azoxybenzol zu steigern. Da aber andererseits der Alkohol die Reduzierbarkeit des Vanadins beeinträchtigt, so wählte ich für den folgenden Versuch einen Alkoholgehalt von 30 %.

3. Versuch. Reduktion des Azoxybenzols bei niedrigem Vanadinpotential.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

100 ccm Vanadinlösung (0,8 G. A. V. / 1000 ccm)
50 „ Aethylalkohol
5 g Azoxybenzol.
(Ges. Konz. 0,53 G. A. V. / 1000 ccm, 32 % Alkohol.)

Das in der Tabelle verzeichnete Zahlenmaterial gibt Aufschluss über den Verlauf der Reduktion.

Zeitdauer	Stromstärke	Temperatur	Potentiale			
			Kathode		Hilfselektrode	
			Cal.	P. H.	Cal.	P. H.
1h 20	0,25	70	+ 0,56	+ 0,23	+ 0,4	— 0,29
1 40	0,25	80	0,80	0,57	0,12	— 0,21
2 45	0,25	80	0,80	0,57	0,12	— 0,21
3 05	0,1	67	0,68	0,35	0,14	— 0,19
3 45	0,2	67	0,72	0,39	0,16	— 0,17
			über Nacht ausgeschaltet			
7 45	—	63	—	—	0,06	— 0,27
7 50	0,1	63	0,76	0,43	0,16	— 0,17
8 50	0,1	63	0,64	0,31	0,14	— 0,19
9 15	0,15	73	0,78	0,45	0,18	— 0,15
11 15	0,1	63	0,70	0,37	0,19	— 0,14
3 20	0,1	63	—	—	0,20	— 0,13
			über Nacht ausgeschaltet, das Flüssigkeitspotential ging dabei auf — 0,04 V. (P. H. — 0,37) zurück.			
7 50	0,1	70	+ 0,60	— 0,27	+ 0,12	— 0,21
			Versuch beendigt.			

Die Kathodenpotentiale sind insofern günstiger, als zuletzt mit $^1/_{10}$ Amp. die Wasserstoffentwicklung vermieden werden konnte. Auffallend ist, dass auch hier trotz der hohen Alkoholkonzentration die Eigenpotentiale andauernd ansteigen. Daraus muss geschlossen werden, dass die von dem Azoxybenzol der Vanadinlösung entnommene Wasserstoffmenge kleiner ist als der von dem Vanadin aufgenommene Anteil elektrolytischen Wasserstoffs.

Der Elektrolyt war am Schluss des Versuches infolge der Bildung eines basischen Vanadinsalzes braun gefärbt; die Elektrode besass einen dunkelroten Ueberzug. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu dem Elektrolyten trat Grünfärbung ein, doch enthielt das Gemisch immer noch einen rotbraunen, auch bei grossem Salzsäureüberschuss unlöslichen Niederschlag.

Den letzteren filtrierte ich ab, ätherte das Filtrat aus und löste den Filterrückstand gemeinsam mit dem Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges in Ligroin auf.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein Gemenge von roten tafelförmigen und gelben nadelförmigen Kristallen zurück, die ersteren erwiesen sich nach der Schmelzpunktsbestimmung als Azobenzol, die letzteren waren unverändertes Azoxybenzol.

Das ausgeätherte Filtrat gab mit Schwefelsäure keine Reaktion. Wohl aber enthielt es Anilin, denn nachdem es mit Natronlauge alkalisch gemacht und einer Wasserdampfdestillation unterworfen wurde, konnte in dem Destillat eine schwache Chlorkalkreaktion festgestellt werden.

Die Abwesenheit von Benzidin und die geringfügige Anilinreaktion des Wasserdampfdestillates sind Anzeichen dafür, dass das Azoxybenzol in weitaus überwiegendem Masse zu Azobenzol reduziert wurde. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Eigenpotentiale sich in derselben Höhe bewegten, wie jene des vorigen Versuches. Demnach muss, da auch die übrigen Versuchsbedingungen beibehalten wurden, die Bildung des Azobenzols der veränderten Zusammensetzung des Elektrolyten zugeschrieben werden.

Die Vanadinkonzentration betrug bei diesem Versuche 0,53 Grammatome gegen 0,2 Grammatome pro Liter des ersten Versuches. (s. S. 31), ausserdem war die Lösung an Alkohol 33 %ig, während der Alkoholgehalt des anderen Elektrolyten 71 % betrug Nachdem hier beide Faktoren eine Aenderung erfahren hatten, war es nicht ohne weiteres möglich, den Einfluss dieser verschiedenen Bedingungen zu erkennen. Deshalb wurde zunächst ein Versuch ausgeführt, bei dem die Alkoholkonzentration erhöht, dagegen die Vanadinkonzentration des vorherigen Versuches beibehalten wurde.

Ausserdem könnte die Salzsäurekonzentration von Bedeutung sein; dieser Faktor lässt sich jedoch wenig abschätzen, da sich der Gehalt an Salzsäure bei der Elektrolyse fortgesetzt ändert.

4. Versuch, bei niedrigem Vanadinpotential.

Der in Bezug auf Alkohol 50 %ige Elektrolyt besass die Vanadinkonzentration des vorigen Versuches. Zu seiner Gewinnung wurden 100 ccm salzsaures Vanadin (0,8 G. A. V. 1000 ccm) auf 75 ccm konzentriert und mit Alkohol auf 150 ccm aufgefüllt.

Auch hier kam die bei dem letzten Versuche benützte Drahtnetzelektrode zur Verwendung. Die Reduktion wurde bei 50 ° und mit einer Stromstärke von 0,5 Amp. ausgeführt. Im Laufe des Versuches stieg das Kathodenpotential derart an, dass zur Vermeidung von Wasserstoffentwicklung bei einem Eigenpotential 0,05 V. der Strom auf 0,2 Amp. und nach Verlauf von 2 Stunden auf 0,1 Amp. gemässigt werden musste. Wie bei dem vorigen Versuch, stiegen auch hier die Flüssigkeitspotentiale stetig an und als nach 4 Stunden ausgeschaltet wurde, hatte der zuletzt braungefärbte Elektrolyt ein Eigenpotential von + 0,16 V. angenommen. Die Potentialverhältnisse dieses Versuches zeigten also gegen jene des vorigen keine wesentlichen Abweichungen.

Nachdem durch Zugabe von Salzsäure die ausgeschiedenen basischen Vanadinsalze mit grüner Farbe sich wieder gelöst hatten, wurde mit Aether ausgezogen und das gelbe Verdunstungsprodukt des Aetherrückstandes aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Hauptmenge des so erhaltenen Kristallaggregates bestand aus gelben nadelförmigen Kristallen, nur vereinzelt waren braune Tafeln von Azobenzol wahrzunehmen.

Der mit Aether behandelte Elektrolyt schied beim Versetzen mit Schwefelsäure Benzidinsulfat aus, dessen Menge zu 0,5 g bestimmt wurde; die Anilinmenge war anscheinend beträchtlich, konnte jedoch wegen eines Unfalles nicht bestimmt werden.

Obwohl also die Vanadinkonzentration des vorigen Versuches beibehalten wurde, ist bei diesem Versuche neben einer geringen Menge Azobenzol auch Benzidin aufgetreten; die Ursache für diesen verschiedenen Reaktionsverlauf muss dem erhöhten Gehalte an Alkohol zugeschrieben werden, der seinen Einfluss in mehrfacher Hinsicht äussern kann.

Vor allem muss in Betracht gezogen werden, dass das Mindestpotential für die Reduktion des Azobenzols niedriger liegt als jenes des Azoxybenzols Wenn der vorige Versuch trotzdem Azobenzol geliefert hat, so mag das seinen Grund darin haben, dass der Alkoholgehalt eben zu niedrig war, um eine entsprechende Azobenzolmenge in Lösung zu halten, sodass dasselbe aus diesem Grunde vor der reduzierenden Wirkung der Vanadinlösung geschützt war. Mit dem Zusatze von Alkohol vergrössert sich naturgemäss auch seine Löslichkeit in dem Elektrolyten und entsprechend beteiligt sich auch das Azobenzol in einem höheren Masse an der Reduktion. Damit besteht also der Einfluss des Alkohols in einer Veränderung des Löslichkeitsverhältnisses von Azo- und Azoxybenzol.

Ein weiterer der Azobenzolbildung ungünstiger Umstand ist die bereits in der Einleitung angedeutete direkte kathodische Reduktion des Azoxybenzols, die mit vergrösserter Alkoholkonzentration ebenfalls zunimmt. Die hohen Kathodenpotentiale, welche bei den Versuchen nahe an der Zersetzungsspannung für gasförmigen Wasserstoff lagen, liessen erwarten, dass das Azobenzol im Status nascendi sofort weiter reduziert wird, wie auch der folgende Versuch bestätigte.

5. Versuch. Reduktion des Azoxybenzols ohne Vanadinzusatz.

Um den Umfang der direkten kathodischen Reduktion bei Versuch 3 schätzen zu können, wurde ein an Alkohol nahezu 50 %iger Elektrolyt gewählt und folgendermassen zusammengesetzt:

50 ccm Alkohol (95 %)
50 „ 20 %ige Salzsäure

wurden mit 3 g Azoxybenzol versetzt, welche sich bei der Versuchstemperatur 50° zum grossen Teil auflösten, der Rest blieb in geschmolzenem Zustande auf dem Boden des Elektrolysiergefässes. Die Kathode war die gleiche wie sie bei den vorigen Versuchen verwendet wurde. Bei dem Versuche ergab sich das folgende Zahlenmaterial:

Zeit	Stromstärke	Kathodenpotentiale		Stromausbeute
		Calomel	Wasserstand	
11h 35	0,5	+ 0,50	+ 0,17	
12 00	0,5	0,42	0,09	quantitativ
45	0,3	0,40	0,07	„
1 30	0			
1 30	1,0	0,46	0,13	
1 50	1,0	0,75	0,42	66 %
2 25	1,0	0,76	0,43	55 %
2 30	0,8	0,73	0,40	43 %
3 00	0,5	0,76	0,43	30 %
3 30	0,6	0,74	0,41	25 %
3 35	0,4	0,68	0,35	30 %
Versuch beendigt.				

Der Elektrolyt enthielt eine beträchtliche Menge von unverändertem Azoxybenzol, ausserdem wurden noch Benzidin und Anilin darin nachgewiesen, die Untersuchung auf Azobenzol hatte ein negatives Resultat.

Nach dieser zu Beginn des Versuches mit 0,5 Amp. Stromdichte verlaufenden Reduktion ist das Azoxybenzol ein guter Depolarisator. Der im Verlauf des Versuches trotz der verringerten Stromdichte festgestellte Rückgang der Stromausbeute weist auf eine Verarmung des Elektrolyten an gelöstem Azoxybenzol hin, welche dadurch zustande kam, dass die reduzierte Azoxybenzolmenge die in Lösung gehende übertraf. Diese letztere Erscheinung ist sicherlich von grosser Bedeutung auch für die mit Vanadinsalzen ausgeführten Versuche und wohl der Grund dafür, dass trotz geringer Stromdichte die Elektrolytenpotentiale nicht konstant blieben. Mit der Verarmung an Azoxybenzol ist eben eine Verringerung der Reduktionsgeschwindigkeit verbunden, sodass schliesslich von der Kathode mehr Wasserstoff an das Vanadin abgegeben wird, als dieses auf das Azoxybenzol übertragen kann.

Demnach steht fest, dass im Interesse einer stufenweisen Reduktion des Azoxybenzols der Alkoholgehalt des Elektrolyten einen bestimmten Betrag nicht überschreiten darf. Dass

dabei auch die Konzentration an Vanadin eine Rolle spielt, geht schon aus dem letzten Versuch hervor, da es nur mit ihrer Erhöhung möglich ist, die direkte kathodische Reduktion zurückzudrängen.

6. Versuch. Reduktion von Azoxybenzol durch Vanadochlorid.

Der Versuch befasste sich mit der Wirkung des zweiwertigen Vanadins, die sicherlich eine andere ist als jene der bisher angewandten Vanadinlösung. Nach dem schon von Jakob und Löwenstein eingeschlagenen Verfahren gab ich das Azoxybenzol erst zu der auf die zweiwertige Stufe reduzierten Lösung, wobei durch gleichzeitige Elektrolyse die Einhaltung dieses Zustandes angestrebt war.

100 ccm 0,8 grammatomige Vanadinlösung reduzierte ich solange, bis die Stromausbeute auf 0 zurückgegangen war; die resultierende Lösung besass die lavendelblaue Farbe des zweiwertigen Vanadins. Nun wurde das Azoxybenzol in alkoholischer Lösung tropfenweise zugeführt. Um eine Ausscheidung des letzteren bei der Berührung mit dem wenig Alkohol enthaltenen Elektrolyten zu vermeiden, wurde dieser noch mit 20 ccm Aethylalkohol versetzt. Nachdem bei gleichzeitiger Elektrolyse mit 1,5 Amp. Stromstärke 5 g Azoxybenzol verbraucht waren, ging das ursprünglich + 0,60 V (P. H. + 0,27 V.) betragende Eigenpotential auf + 0,54 V. zurück; die Elektrolytentemperatur wurde während des Versuches auf 70° gehalten.

Der Elektrolyt hatte zuletzt ein missfarbiges Aussehen angenommen, wie es auch eine Vanadochloridlösung beim Versetzen mit einer entsprechenden Menge an Alkohol annimmt und also auf dessen Wirkung zurückzuführen ist. Durch verdünnte Salzsäure wurde wieder eine lavendelblaue Farbe erreicht. Auf dem Boden des Gefässes befand sich ein rotes Oel, welches, nachdem es auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde, zu einer kompakten Masse erstarrte, von der sich die Lösung leicht abgiessen liess. In derselben Weise wurde es dann auch mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Durch Umkristallisieren aus Ligroin erhielt ich ein Gemisch von roten tafelförmigen und gelben nadelförmigen Kristallen, deren Identität mit Azo- und Azoxybenzol sich aus den Schmelzpunkten ergab.

Es durfte erwartet werden, dass diese Körper auch in den alkoholischen Elektrolyten gelöst enthalten waren.

Hier versuchte ich den Nachweis zunächst in der Weise, dass ich eine kleine Probe mit Aether behandelte, wegen des hohen Alkoholgehaltes blieb jedoch eine Schichtenbildung aus. Ich entfernte nun den Alkohol durch Abdestillieren von $^3/_4$ der Flüssigkeit bei absteigendem Liebigkühler. Das den Alkohol enthaltende Destillat war farblos und wies damit schon auf die Abwesenheit der mit Wasser- und Alkoholdämpfen flüchtigen Körper hin; ausserdem blieb der mit einer Probe des Destillationsrückstandes behandelte Aether ebenfalls farblos, womit die Abwesenheit von Azoxy- und Azobenzol festgestellt war. Diese kann nur damit erklärt werden, dass die in Lösung gehenden Anteile sogleich der Reduktion zu Anilin und Benzidin durch den stark reduzierenden Elektrolyten anheimfallen.

Dabei überwiegt das Anilin, dessen Menge nach der in der mehrfach erwähnten Weise ausgeführten Untersuchung des Destillationsrückstandes 2,2 g (salzsaures Salz) betrug, gegen 0,1 g schwefelsaures Benzidin.

Die Abscheidung von Azoxy- und Azobenzol, welche, wie angegeben, in dem Elektrolyten stattgefunden hatte, bedarf noch einer näheren Erklärung. Es steht fest, dass bei dem Zutropfen der alkoholischen Lösung des Azoxybenzols zu dem wässerigen Elektrolyten dieser sich bei nicht genügender Reduktionsgeschwindigkeit mit Azoxybenzol sättigen und dieses schliesslich wegen der hohen Temperatur in geschmolzener Form abscheiden musste.

Dasselbe darf auch für das im ersten Stadium des Reduktionsprozesses auftretende Azobenzol angenommen werden und zwar musste auch hier die Ausscheidung in dem gleichen Zustande erfolgen. Dieser bietet wegen der kleinen Berührungsfläche mit dem lösenden Elektrolyten einen guten Schutz gegen dessen reduzierende Einflüsse und es verdient hier Erwähnung, dass die Menge des am Boden befindlichen Oeles selbst bei 6 stündiger Elektrolyse nach Beendigung des Zutropfens keine sichtliche Verringerung erfahren hatte. Diese Beobachtung stimmt auch überein mit den Ergebnissen

des ohne Vanadinzusatz ausgeführten Reduktionsversuches, bei dem sich ebenfalls eine Konzentrationsverminderung des Azoxybenzols feststellen liess.

Der gelöste Anteil dagegen wird wegen der innigen Berührung mit dem Reduktionsmittel sofort reduziert, sodass, wie die obige Untersuchung ergab, eine grössere Menge nicht existenzfähig ist.

Die erhaltenen Mengen von Anilin und Benzidin lassen das Verhalten des aus dem Azobenzol entstandenen Hydrazobenzols erkennen. Während unter dem reduzierenden Einflusse von Kathode und Vanadinlösung eine Aufspaltung zu Anilin erfolgt, bewirkt die in dem Elektrolyten enthaltene Salzsäure eine Umlagerung in Benzidin und, wie nachfolgende Versuche ergaben, das isomere Diphenylin. Die Geschwindigkeit dieser parallel verlaufenden Vorgänge kommt in dem Mengeverhältnis Anilin: Benzidin zum Ausdruck und hängt einerseits mit der reduzierenden Kraft, andererseits mit der Konzentration der Salzsäure zusammen. Das Ueberwiegen der Reduktionsgeschwindigkeit kann bei dem intensiv reduzierenden Vanadin nicht überraschen. Wird dagegen die reduzierende Kraft des Vanadins durch Einhaltung niedriger Lösungspotentiale gemindert, so wird sich das Mengenverhältnis zu Gunsten des Benzidins verschieben. Tatsächlich ergab auch der zum Bestimmen des Mindestpotentials für die Reduktion des Azoxybenzols ausgeführte Versuch 4,06 g schwefelsaures Benzidin auf 0,7 g salzsaures Anilin. Auch die Ergebnisse der folgenden Azobenzolversuche stehen damit im Einklang.

Elektrolytische Reduktion von Azobenzol bei Anwesenheit von salzsaurem Vanadin.

Als Reduktionsprodukte kommen bei diesem Körper nur Benzidin, bezw. das isomere Diphenylin und salzsaures Anilin in Betracht. Das als nächste Reduktionsstufe auftretende Hydrazobenzol ist wegen seiner mit hoher Geschwindigkeit verlaufenden Umlagerung nicht in grösseren Mengen existenzfähig.

Zur Feststellung des Reduktionsverlaufes genügten hier schon wenige Versuche, da die bei Azoxybenzol gesammelten Erfahrungen verwertet werden konnten.

Auch hier war wie bei Azoxybenzol ein Zusatz von Alkohol unbedingt nötig, der damit verbundenen Verzögerung der kathodischen Reduktion des Vanadins musste durch seine höhere Konzentration begegnet werden. Nach den günstigen Erfahrungen der bei dem Versuch 3 gewählten Elektrolyten-Zusammensetzung behielt ich diese auch hier bei; desgleichen führte ich die Versuche bei höherer Temperatur aus. Bei der Messung der Eigenpotentiale mussten die schon früher angegebenen Vorsichtsmassregeln beobachtet werden.

Das zur Verwendung gelangende Azobenzol war das Kahlbaum'sche Handelspräparat, sein Sm. P. betrug 68 °.

I. Versuch. Bestimmung des Mindestpotentials für die Reduktion.

Es seien einige kurze Bemerkungen vorangestellt. Die Konstitution des Azobenzols liess, verglichen mit jenen des Azoxybenzols, einen höheren Wert des Reduktionspotentials als + 0,06 V. (P. H. — 0,27 V.) erwarten. Dass aber ein gegenteiliges Resultat erhalten wurde, musste daher sehr überraschen. Die Bestimmung des Mindestpotentials selbst gestaltete sich folgendermassen:

Zu 20 ccm einer salzsauren Vanadinlösung (0,8 Grammatome Vanadin / 1000 ccm), die bis zum Eigenpotential + 0,10 V. elektrolytisch reduziert und grün gefärbt war, gab ich das gleiche Volumen einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Azobenzol. Der zunächst entstehende Niederschlag des letzteren liess sich durch Erwärmen zum grössten Teil in Lösung bringen, ohne dass die grüne Farbe der Lösung sich verändert hätte.

Nach 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur betrug das Lösungspotential — 0,06 V. (P. H. — 0,39 V.) und dieser Wert blieb auch nach mehreren Tagen noch unverändert. Zwei Versuche unter den gleichen Bedingungen ergaben — 0,02 V. und — 0,04 V.

Bei dieser Gelegenheit sei auf die Versuchsreihe des Versuches 2 hingewiesen, wobei das Flüssigkeitspotential eben-

falls nach der Ausschaltung des Stromes auf — 0,04 V. zurückgegangen war. Dies kann nun damit erklärt werden, dass dieser Wert der depolarisierenden Wirkung des in grösseren Mengen entstandenen Azobenzols zukommt, welches seinen Einfluss auf die Potentialeinstellung ausübte.

2. Versuch. Reduktion bei niedrigem Vanadinpotential.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten ergab sich folgendermassen:

100 ccm salz. Vanadin (0,8 G. A. Vanadin / 1000 ccm)
50 „ Alkohol (95 %)
5 g Azoxybenzol.
(Ges. Konzentration 0,53 G. A. Vanadin / 1000, 33% Alkohol.)

Das Eigenpotential der Lösung betrug — 0,06 V. Der Versuch wurde so geleitet, dass die Kathodenpotentiale nicht bis zu der für die Wasserstoffentwicklung nötigen Höhe anstiegen und die Eigenpotentiale möglichst niedrig waren. Die Versuchstemperatur wurde bei 50 ° gehalten.

Zeit	Stromstärke	Lösungspotentiale		Bemerkungen
		Calomel	Wasserst.	
10h00	0,5	— 0,06	— 0,39	
1 15	0,5	+ 0,16	— 0,17	bis 1h45 ausgeschaltet
1 45	0,5			
3 20	0,4	0,16	— 0,17	über Nacht ausgeschaltet
9 00	0	0,12	— 0,22	
9 00	0,1	0,12	— 0,22	
11 50	0,05	0,32	— 0,01	Elektrolyt braun; auf Zugabe von 8 ccm konz. HCL hellgrün.
8 40	0			
8 40	0,1			
9 15	0,1	0,41	+ 0,08	

Nach zweitägigem Stehen ging das Eigenpotential auf + 0,38 V. (P. H. + 0,05 V.) zurück.

Diese trotz der minimalen Stromstärke stark zunehmenden Eigenpotentiale sind Anzeichen einer mit sehr geringer Geschwindigkeit verlaufenden Reduktion. Die Gründe dafür

dürften in Anbetracht des niedrigen Reduktionspotentials weniger in den chemischen Eigenschaften des Azobenzols als in seinem physikalischen Verhalten liegen. Die geringe Löslichkeit in dem Elektrolyten und die bei der Reduktion auftretende Konzentrationsverminderung, wie sie schon bei Azoxybenzol konstatiert wurde, haben wohl auch hier bewirkt, dass die Eigenpotentiale konstant anstiegen. Immerhin war anzunehmen, dass eine genügend grosse Menge von Azobenzol reduziert worden war, um den Reduktionsverlauf beurteilen zu können.

Der Elektrolyt hatte dunkelbraunes Aussehen, an dem unteren Teile der Kathode befand sich ein Ueberzug von geschmolzenem und wieder erstarrtem Azobenzol, in der Flüssigkeit schwebten weisse glänzende Blättchen. Nach Zusatz von Salzsäure nahm der Elektrolyt eine grüne Farbe an, die Kristalle gingen bei schwachem Erwärmen in Lösung.

Das unveränderte Azobenzol wurde nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf dem Tonteller zu 2,0 g bestimmt. Eine mit Aether geschüttelte Probe des Filtrates erteilte dem ersteren keine Färbung, womit die Abwesenheit von Azobenzol in demselben festgestellt ist. Die Menge des durch Schwefelsäure ausgeschiedenen Benzidinsulfates betrug 2,5 g, die des salzsauren Anilins 0,2 g.

3. Versuch. Reduktion mit Vanadochlorid.

Bei diesem Versuch war zu erwarten, dass die gleichen Produkte entstehen würden, wie bei dem vorhergehenden, nur das Mengenverhältnis konnte sich zu Ungunsten des Benzidins ändern. Die Arbeitsweise entspricht der des ähnlichen Azoxybenzolversuches.

100 ccm Vanadinlösung (0,8 G. A., Vanadin / 1000 ccm) reduzierte ich elektrolytisch zur zweiwertigen Stufe vor, das Lösungspotential betrug dabei + 0,56 V. (P. H. + 0,23 V.)

Nach Zugabe von 20 ccm Alkohol liess ich unter gutem Durchmischen und ständiger Elektrolyse mit 1,5 Amp. eine Lösung von 3 g Azobenzol in 50 ccm Alkohol innerhalb zwei Stunden zutropfen. Die Versuchstemperatur war 70 °, das Elektrolytenpotential ging am Schlusse des Versuches auf + 0,52 V. (P. H. + 0,19 V.) zurück.

Wie bei Azoxybenzol war es auch hier nicht möglich, das Azobenzol im Elektrolyten in Lösung zu halten; es schied sich sehr bald aus und fand sich auf dem Boden des Elektrolysiercylinders als ein rotes Oel vor. Das Aussehen des dunkelbraun gefärbten Elektrolyten blieb nach 12 stündigem Stehen noch unverändert. Die Zugabe von verdünnter Salzsäure bewirkte eine klare lavendelblaue Lösung von der das unveränderte wieder erstarrte Azobenzol abfiltriert wurde. Seine Menge wurde zu 0,5 g bestimmt. Das Filtrat war frei von ätherlöslichen Substanzen, die daraus gewonnene Menge an Benzidinsulfat betrug 1,0 g, an salzsaurem Anilin wurden 1,5 g gewonnen.

Wenn auch bei der starken Reduktionswirkung des Vanadochlorids eine grössere Anilinmenge erwartet werden durfte, so zeigt sich doch im Vergleich zur Wirkung des höher oxydierten Vanadins ein beträchtlicher Unterschied, in dem einen Fall treffen auf

2,5 g Benzidinsulfat 0,2 g salzsaures Anilin

Der letzt. Vers. 1,0 „ „ und 1,5 „ „ „

Auftreten von 2,4 Diamidodiphenyl bei der Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin.

Bei der Umrechnung der in den vorhergehenden Azobenzolversuchen erhaltenen Mengen an Benzidin und Anilin auf das Ausgangsmaterial ergaben sich gegen die reduzierte Azobenzolmenge sehr beträchtliche Differenzen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

	Reduziertes Azobenzol	Anilin Chlorh.	Entsp. g Azob.	Benzidinsulfat	Entsp Azobenzol	Differenz gegen d. angew. Azob.
1. Vers.	3 g	0,2	0,14	2,5	1,6	1,24 (41 %)
2. „	2,5 g	1,5	1,0	1,0	0,64	0,86 (25,6 %)

Dieses Defizit lässt sich nicht durch Ausbeuteverluste erklären, verursacht durch die Löslichkeit des schwefelsauren Benzidins und nicht vollständiges Uebertreiben des Anilins erklären; die dadurch hervorgerufenen Verluste würden nur

einige Prozente betragen. Dieser Umstand legt den Gedanken nahe, dass ausser Benzidin und Anilin ein durch die eingeschlagene Arbeitsweise nicht mitbestimmter Körper entsteht und zwar kommt hier das dem Benzidin isomere Diamidobiphenyl in Betracht. Sein schwefelsaures Salz ist im Wasser löslich und konnte also mit Schwefelsäure nicht ausgefällt werden, ebensowenig ist es mit Wasserdampf flüchtig.

Haber und Schulz[1]) erhielten bei der Behandlung von Hydrazobenzol mit Salzsäure ausser Benzidin 2 : 4 Diamidobiphenyl und gelangten durch fraktionierte Destillation der freien Basen auch zur Reindarstellung des letzteren.

Meine mit den Reaktionsprodukten eines zur Gewinnung desselben Körpers ausgeführten Reduktionsversuches von Azobenzol vorgenommenen Arbeiten waren leider ohne Erfolg. Ich verfuhr folgendermassen:

Nach Abscheidung des Benzidinsulfates durch Schwefelsäure machte ich das dabei erhaltene Filtrat alkalisch und zog es mit Aether aus. Aus dem Verdunstungsrückstand des Aetherauszuges entfernte ich das Anilin durch Wasserdampfdestillation, wobei ein harziger Destillationsrückstand hinterblieb. Nach Abfiltrieren desselben liess ich das gelbe noch heisse Filtrat an einem kühlen Orte zum Zwecke der Kristallisation stehen. An Stelle einer Kristallausscheidung zeigte sich abermals Harzabscheidung, die wohl von dem sehr unbeständigen 2 : 4 Diamidobiphenyl herrührte.

Zu einer fraktionierten Destillation der freien Basen, wie Haber und Schulz sie ausführten, reichten die bei den Versuchen gewonnenen Materialien nicht aus, ebenso wenig liess sich eine fraktionierte Kristallisation der durch Salzsäuregas aus dem ätherischen Auszuge ausgeschiedenen Kristalle ausführen, da beim Einleiten sofort Verharzung eintrat. Die Anwesenheit von 2 : 4 Diamidobiphenyl in dem Reaktionsprodukt besitzt trotzdem sehr viel Wahrscheinlichkeit, da die eingehaltenen Bedingungen genau denen von Haber und Schulz entsprechen.

Auch die weiter oben untersuchte Einwirkung von alkoholischem Zinnchlorür auf Azobenzol lieferte wohl wegen der Bildung des fraglichen Körpers nicht die äquivalente Benzidinmenge.

[1]) B. 19, 1754.

Ergebnis der bisherigen Versuche.

Dieses ist dahin zusammenzufassen, dass eine Abstufung der Reduktion in der auf Seite 5 der Einleitung angegebenen Weise in gewissem Umfange möglich, jedoch praktisch zur Darstellung der Zwischenstufen nicht verwendbar ist. Eine quantitative Scheidung der Reduktion von Azoxybenzol von jener des Azobenzols ist durch die eigentümliche Lage der dafür nötigen Mindestpotentiale ausgeschlossen, (Azoxybenzol + 0,06 V., Azobenzol — 0,04 V.) die Bildung von Azo- aus Azoxybenzol ist der geringeren Löslichkeit des ersteren im Elektrolyten und dem Umstande zuzuschreiben, dass der Versuch frühzeitig unterbrochen wurde.

Sehr überraschend ist, dass weniger das Potential des Elektrolyten, als dessen Zusammensetzung den Verlauf des Prozesses entscheidet. Dies geht daraus hervor, dass sowohl bei niedrigem als auch bei hohem Vanadinpotential Azobenzol auftreten konnte, (Vers. 3 und 6), während dies bei den unter gleichen Potentialverhältnissen aber verändertem Elektrolyten ausgeführten Versuche (1 und 3) nur in einem Falle zutraf.

Die bereits in der Einleitung erwähnte geringe depolarisierende Kraft des Vanadins ist zu erkennen an den bei geringen Stromstärken (bis 0,1 Amp.) eintretenden hohen + 0,76 V. übersteigenden Kathodenpotentialen, während diese bei einem an Alkohol 50%igen Elektrolyten anfänglich nur 0,50 V. betrugen. Weiterhin sei auf die verminderte Reduzierbarkeit des Vanadins durch den Einfluss des Alkohols hingewiesen, die u. a. auch in der Ott'schen[1]) Arbeit bei Niob ein Gegenstück findet.

Bei der Reduktion von Azobenzol ist ein Einfluss des Vanadinpotentials insofern zu erkennen, als eine Potentialerhöhung die Bildung von Anilin begünstigt.

Reduktion von Nitrosobenzol.

Zur Gewinnung des Nitrosobenzols ging ich von dem nach Wohl[2]) dargestellten Phenylhydroxylamin aus. Durch

[1]) Ott, München 1911, S. 42.
[2]) B. 27, 1432.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde dieses nach den Angaben Gattermanns[1]) zu Nitrosobenzol oxydiert und das mit Wasserdampf überdestillierte Produkt nach dem Abnutschen auf dem Tonteller getrocknet. Eine weitere Reinigung des blassgrünen Pulvers bewerkstelligte ich durch Umkristallisieren aus Aethylalkohol und erhielt dabei farblose gut ausgebildete Kristalle vom Sm. P. 68°.

Der erste mit diesem Material ausgeführte Versuch zielte ab auf die

Bestimmung des Mindestpotentials für die Reduktion,

um auch hier die untere Potentialgrenze für die Einwirkung des Vanadins kennen zu lernen. Ich verfuhr dabei wie bei Azoxy- und Azobenzol, indem ich 5 ccm Vanadochloridlösung (1,2 G.A.V. / 1000 ccm) mit 0,5 g festem Nitrosobenzol versetzte. Dieses blieb anfänglich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, die ihre lavendelblaue Farbe beibehielt, ein Anzeichen dafür, dass noch keine Reaktion stattfand. Erst als durch längeres Schütteln eine innige Berührung herbeigeführt wurde, trat Reduktion ein. Die Lösung färbte sich zunächst grün und allmählich machte sich die Abscheidung eines gelben kristallinischen Körpers bemerkbar. Dabei besass die Flüssigkeit den charakteristischen Geruch des Nitrosobenzols, auch nach 12stündigem Stehen war dieser noch wahrnehmbar; das Flüssigkeitspotential war bei — 0,21 V. (— 0,54) konstant. Demnach könnte man diesen Wert als den gesuchten ansehen, spätere Versuche jedoch, wie sie nachfolgend beschrieben sind, zeigten, dass das Vanadin bei noch niedrigeren Potentialen zu einer Reduktion des Nitrosobenzols befähigt ist.

Bei dem nächsten Versuche liess ich ebenfalls Nitrosobenzol auf Vanadochlorid einwirken, dabei wurde durch gleichzeitige elektrolytische Reduktion das Vanadin auf der zweiwertigen Stufe erhalten; das Nitrosobenzol kam zunächst in fester Form in kleinen Portionen zur Verwendung. Die Versuche sollten vor allen Dingen feststellen, ob es mit Hilfe des zweiwertigen Vanadins gelingt, das Nitrosobenzol quantitativ in Anilin überzuführen. Bekanntlich wird bei der rein elektro-

[1]) Gattermanns Praxis des organischen Chemikers.

lytischen Reduktion in saurer Lösung der Vorgang wegen der Bildung des p-Amidophenols von der des Anilins abgelenkt und nur eine geringe Ausbeute des letzteren erreicht.

I. Versuch. Reduktion von Nitrosobenzol durch Vanadochlorid.

Zur Verwendung gelangte eine 1,2 grammatomige Lösung von Vanadochlorid. Von dieser wurden 100 ccm in dem elektrolytischen Apparate bei Verwendung einer Platindrahtnetzkathode (100 qcm) mit 1,5 Amp. Stromstärke elektrolysiert, während das pulverisierte Nitrosobenzol in kleinen Anteilen zugefügt wurde. Dabei wiederholte sich die bei dem vorigen Versuche beobachtete Erscheinung. Das Nitrosobenzol benetzte sich nicht und hielt sich scheinbar ganz unverändert auf der Elektrolytenoberfläche. Erst nach Zugabe von 10 ccm Alkohol trat die Reduktion fast momentan ein. Nachdem auf diese Weise $2^1/_2$ g im Verlaufe von 2 Stunden verbraucht waren, beendigte ich den Versuch.

Der Elektrolyt hatte inzwischen wieder die dunkelbraune Farbe angenommen, sein Eigenpotential war auf + 0,45 V. (P. H. + 0,22 V.) zurückgegangen. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure entstand eine klare grüne Lösung, die durch Schwefelsäure zunächst nicht verändert wurde, erst nach mehrstündigem Stehen bildete sich ein Niederschlag von dem charakteristischen Aussehen des Benzidinsulfates; bei der weiteren Untersuchung stellte sich heraus, dass die Lösung beträchtliche Mengen salzsaures Anilin enthielt. Das Auftreten des Benzidins lässt auf die intermediäre Bildung des Azoxybenzols schliessen, jedoch erteilte eine angesäuerte Probe dem damit geschüttelten Aether keine Färbung. Daraus ist zu schliessen, dass das gebildete Azoxybenzol sogleich weiter reduziert wurde, was bei der starken Reduktionswirkung des zweiwertigen Vanadins nicht überraschen kann. Um die Bildung von Azoxybenzol durch die Kondensation von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin auszuschliessen, war wohl das zuletzt beobachtete Potential zu niedrig. Ausserdem kann ein anderer Umstand für das Entstehen des Azoxybenzols mitgewirkt haben. Es ist wohl anzunehmen, dass bei der Zugabe des festen Nitrosobenzols zu der Vanadochloridlösung die letztere in ihrer Grenzschicht gegen die festen

Teilchen ein niedrigeres Potential besass als es an der Hilfselektrode gemessen wurde. Eine solche Ungleichmässigkeit des Elektrolyten suchte ich nun dadurch zu vermeiden, dass ich das Nitrosobenzol in alkoholischer Lösung zutropfen liess. Damit wird allerdings die Wirksamkeit des Vanadins gehemmt und um mit einer geringeren Menge an Alkohol auszukommen und damit den schädlichen Einfluss des letzteren herabzudrücken, verwendete ich eine heissgesättigte Lösung.

Ein gewöhnlicher Tropftrichter war dazu nicht geeignet. Die Lösung kühlt sich darin zu schnell ab und das auskristallisierende Nitrosobenzol verstopft die Bohrung des Hahnens. Deshalb konstruierte ich mir die folgende Tropfvorrichtung, die es gestattet, die Temperatur der Lösung während des Zutropfens bei beliebiger Höhe konstant zu halten.

Auf ein weithalsiges Präparatenglas von 50 ccm Inhalt wurde ein dreifach durchbohrter Kork aufgesetzt. Zwei dieser Bohrungen trugen rechtwinklig gebogene direkt unter dem Korken endende Glasröhren, in die dritte Bohrung war der eine auf den Boden des Gefässes führende Schenkel eines zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohres angesetzt; der andere Schenkel führte zu dem Elektrolyten und war etwas länger als der in das Glas eintauchende. An den übrigen beiden Glasröhren waren Gummischläuche angebracht, der eine war durch einen Federquetschhahnen, der andere durch einen Schraubenquetschhahn verschliessbar.

Mit dieser Vorrichtung wird in der folgenden Weise gearbeitet. Das Präparatenglas setzt man in das auf die gewünschte Temperatur angeheizte Wasserbad und füllt es mit der betreffenden Lösung, in diesem Falle der von Nitrosobenzol, worauf der mit den Glasröhren versehene Kork angebracht wird. Der Schraubenquetschhahn bleibt zunächst geschlossen, durch das den Federquetschhahn tragende Glasrohr wird Luft eingeblasen, bis die Flüssigkeit in dem Aussenschenkel des zweimal rechtwinklig gebogenen Rohres unter dem Flüssigkeitsniveau steht. Nun wird abgequetscht und durch den Schraubenquetschhahnen auf die gewünschte Tropfgeschwindigkeit einreguliert. In dem Masse, als das Niveau sinkt, muss der Hahn natürlich geöffnet werden.

Durch eine kleine Modifikation dieser Vorrichtung kann das Zutropfen auch unter Luftabschluss ausgeführt werden, bei den nachfolgenden Versuchen mit Phenylhydroxylamin wird davon noch näher die Rede sein.

2. Versuch mit Vanadochlorid.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten war die folgende:

50 ccm Vanadochlorid (0,8 G. A. V. / 1000 ccm)
10 „ Alkohol
10 „ Wasser.

Während der Elektrolyse mit 0,5 Amp. liess ich dazu eine Lösung von 4 g Nitrosobenzol in 35 ccm Alkohol tropfen. Als nach $^1/_2$ Stunde etwa 5 ccm verbraucht waren, wurde der Elektrolyt missfarbig, sein Potential hatte sich auf 0,42 V. (P. H. + 0,09 V.) gemindert. Auch eine Verringerung der Tropfenzahl konnte diesen Potentialrückgang nicht aufhalten, nach weiteren 1 $^1/_2$ Stunden waren — 0,20 V. (P. H. — 0,53 V.) erreicht. Sehr auffallend war dabei, dass die Stromausbeute trotz dieses niedrigen Flüssigkeitspotentials 0 war. Die Ursache dieser abnormen Erscheinung war ein dichter Kathodenbelag von dunkelbrauner Farbe, welches durch Bildung eines Diphragmas die Vanadinlösung gegen die reduzierende Kathode abschloss. In verdünnter Salpetersäure löste er sich zu einer blauen beim Erhitzen grün und schliesslich gelb werdenden Flüssigkeit, die beim Versetzen mit schwefliger Säure wieder eine Blaufärbung annahm. Demnach bestand er aus Vanadinoxyden, deren Abscheidung jedenfalls durch den Mangel an Salzsäure veranlasst wurde und dieser Umstand veranlasste mich, bei dem nächsten Versuche deren Konzentration zu erhöhen.

Der Elektrolyt färbte sich auf Zugabe von Salzsäure blau-grün und enthielt dabei einen dunkelgrünen Niederschlag, der sich selbst durch einen grossen Ueberschuss an Salzsäure nicht auflösen liess. Seine Menge war indessen für eine genauere Untersuchung nicht ausreichend.

3. Versuch mit Vanadochlorid.

Zu dem aus 50 ccm Vanadochlorid (0,8 G. A. V. / 1000 ccm) 15 ccm Alkohol und 10 ccm 20%iger Salzsäure gebildeten

Elektrolyten liess ich die noch von dem vorigen Versuche stammende Nitrosobenzollösung tropfen; die Stromstärke betrug 0,4 Amp., die Versuchstemperatur 75 °.

Trotz der von einer lebhaften Wasserstoffentwicklung begleiteten Elektrolyse bewirkte schon die Zugabe von 1 ccm der Lösung, eine Potentialverminderung auf + 0,20 V. (P. H. — 0,13 V.). Um diese wieder rückgängig zu machen, wurde die Tropfvorrichtung abgestellt. Die anfänglich (Eig. P. + 0,20 V.) 10 % betragende Stromausbeute ging nun allmählich auf 0 zurück, das Flüssigkeitspotential stieg dabei auf + 0,60 V. an. Nachdem innerhalb 1 Minute weiterhin 1 ccm Nitrosobenzollösung verbraucht war, fiel das Eigenpotential abermals auf + 0,20 V. Bei weiterem Zutropfen ging das Eigenpotential schliesslich auf + 0,08 V. zurück (P. H. — 0,25 V.). Bemerkenswert ist, dass auch bei diesem Versuche zuletzt eine Trübung beobachtet wurde, die Kathode dagegen war blank geblieben.

Aus den Beobachtungen ergibt sich, dass die Vanadinkonzentration des Elektrolyten nicht ausreichte, um die durch das Nitrosobenzol bewirkte Oxydation mit Hilfe der elektrolytischen Reduktion auszugleichen. Die auftretende Trübung liess erkennen, dass die Reduktion ausser Anilin noch einen anderen vorerst nicht bekannten Körper lieferte. Von einer Untersuchung des Produktes wurde hier abgesehen.

4. Versuch mit Vanadochlorid.

300 ccm der zur Verfügung stehenden 0,8 Grammatome enthaltenden Vanadinlösung dampfte ich bis zur beginnenden Ausscheidung schwarzer Blättchen ein, versetzte dann mit 15 ccm 20 %iger Salzsäure und verdünnte mit Wasser auf 100 ccm. Diese Lösung mit einem Gehalt von 2,4 Grammatomen reduzierte ich elektrolytisch, bis die Stromausbeute 0 war; ihr Eigenpotential betrug dann + 0,45 V. (P. H. + 0,13); gegenüber den bisher an Vanadochlorid gemessenen Werten zeigt sich hier eine Differenz von mehr als $^1/_{10}$ V., die sich nur mit der höheren Salzsäurekonzentration gegenüber den anderen Lösungen erklären lässt.

Bei der in der gleichen Weise wie vorher ausgeführten Reduktion des Nitrosobenzols verwendete ich eine Stromstärke

von 1,0 Amp. bei einer Versuchstemperatur von 60°. Der Verbrauch an Nitrosobenzol belief sich auf 5 g, die in 40 ccm Alkohol gelöst waren. Während der ganzen Versuchsdauer blieb das Flüssigkeitspotential unverändert, der Elektrolyt nahm auch hier wieder dunkelbraune Farbe an, klärte sich aber bei Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder vollkommen auf.

Das Untersuchungsergebnis des Elektrolyten ist, dass

0,3 g Benzidinsulfat, entsprechend 0,11 g Nitrosobenzol und

4,7 g salzsaures Anilin, die aus 3,9 g Nitrosobenzol

entstanden waren.

Gegen das angewandte Nitrosobenzol ergibt sich aus diesen Mengen der Reaktionsprodukte ein Verlust von 1 g — 20 %, welcher vermutlich zum Teil von der Umlagerung des intermediär gebildeten Phenylhydroxylamins in p-Amidophenol stammt, ausserdem muss bei der Flüchtigkeit des Nitrosobenzols mit grösseren Verdunstungsverlusten gerechnet werden.

Nachdem auch dieser letzte mit der konzentrierten Vanadochloridlösung vorgenommene Versuch Benzidin lieferte, darf es wohl als ausgeschlossen gelten, dass mit Hilfe von Vanadinverbindungen eine glatte von Nebenreaktionen freie elektrolytische Reduktion von Nitrosobenzol, wie auch von Nitrobenzol zu Anilin möglich ist. Die entstandene Azoxybenzolmenge ist jedenfalls bedeutend grösser als jene, welche sich aus dem erhaltenen Benzidin berechnen lässt, da die obigen Versuche zeigten, dass durch Vanadochlorid der grösste Teil von Azoxybenzol in Anilin übergeführt wird. Dies muss insofern überraschen, als man bisher annahm, dass die Kondensation von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin in saurer Lösung mit geringer Geschwindigkeit vor sich ging. Nach dem Versuchsergebnis ist dies nicht zutreffend.

Für eine verminderte Reduktionsintensität, wie sie die höheren Stufen des Vanadins aufweisen, dürfte eine beträchtliche Ausbeute an Azoxybenzol bezw. Benzidin erwartet werden, weil ihre Bildung mit der dadurch ermöglichten höheren Konzentration an Phenylhydroxylamin begünstigt wird. Dies verleitete mich zu der Annahme, dass die mehrmals bei niedrigen Flüssigkeitspotentialen beobachteten Niederschläge von dem Azoxybenzol herrührten. Um mir Gewissheit zu verschaffen

und ev. auch andere gleichzeitig stattfindende Vorgänge bezw. ihre Produkte festzustellen, reduzierte ich nun grössere Mengen von Nitrosobenzol bei niedrigen Vanadinpotentialen.

5. Versuch, bei niedrigen Vanadinpotentialen.

Da nach einem der vorausgehenden Versuche das Reduktionspotential des Nitrosobenzols zu — 0,21 V. (— 0,54) bestimmt wurde, suchte ich die Reduktion zwischen diesem Wert und — 0,10 V. (— 0,43) auszuführen. Eine konzentrierte 2,4 Grammatome enthaltende Lösung mit einem Eigenpotential von + 0,06 V. oxydierte ich mit Wasserstoffsuperoxyd bis zu — 0,16 V. Die ursprünglich blaugrüne Farbe ging dabei in tiefes Blau über.

Unter Verwendung des Tropfgefässes liess ich dazu eine Lösung von 5 g Nitrosobenzol in 35 ccm Alkohol fliessen, ihre Temperatur wurde auf 40° gehalten. Nach dem Verbrauch von 10 ccm hatte das Gemisch grüne Farbe angenommen und sehr überraschend war es, dass das Vanadinpotential bis auf — 0,36 V. (P. H — 0,69 V.) zurückging. Der früher für das Reduktionspotential gemessene Wert ist somit unrichtig, die Verschiedenheit der Einstellung kann man sich nur damit erklären, dass bei Verwendung von festem Nitrosobenzol auf dieses unangreifbare Ueberzüge entstehen, die eine weitere Reduktion verhindern.

Um zu höheren Lösungspotentialen zu gelangen, setzte ich die Tropfvorrichtung ausser Tätigkeit und reduzierte die Lösung mit 0,5 Amp. So gelangte ich allmählich auf — 0,20 V., es war jedoch mit dieser Stromstärke, die übrigens nur schwache Wasserstoffentwicklung veranlasste, nicht möglich einen abermaligen Rückgang auf — 0,36 V. zu verhüten, als die übrige Lösung des Nitrosobenzols noch zugefügt wurde. Erst nach deren Verbrauch stiegen nach einiger Zeit das Potential wieder an; bei — 0,30 V. (P.H. — 0,63) wurde der Versuch beendigt.

Der schon zu Beginn in dem Elektrolyten entstehende gelbe Niederschlag färbte sich allmählich grün, zuletzt trat eine schwärzliche Färbung auf, die eine weitere Beobachtung der Versuchserscheinungen nicht mehr zuliess. Der Elektrolyt enthielt einen dunkelgrünen Niederschlag, der sich zum Teil an den eintauchenden Apparatenteilen festgelegt hatte. Nach

Möglichkeit sammelte ich das ausgeschiedene Produkt auf einer Nutsche und behandelte es hier mit verdünnter Salzsäure, um die anhaftenden Vanadinreste zu entfernen.

Da ich die Anwesenheit von Azoxybenzol vermutete, extrahierte ich den Inhalt der Nutsche mit Aether und erhielt dabei einen intensiv gelben Auszug. Auch nach 5maligem Aufguss von Aether zeigte dieser noch dieselbe Farbe bei unverminderter Intensität; als aber nach eintägiger Unterbrechung das Extrahieren wieder vorgenommen wurde, blieb der Aether farblos. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass eine chemische Veränderung stattgefunden hatte, wodurch die anfänglich ätherlöslichen Bestandteile in einen unlöslichen Körper übergingen.

Eine Probe des Nutschenrückstandes versetzte ich sodann zur Prüfung auf Emeraldin mit alkoholischem Ammoniak und erhielt dabei auch die für dasselbe erwartete Blaufärbung. Die Anwesenheit von Emeraldin ergibt sich auch aus der Unlöslichkeit in Aether und Salzsäure, sowie aus der mit konzentrierter Schwefelsäure eintretenden rotvioletten Färbung. Das Gewicht betrug im lufttrockenen Zustande 5,9 g, nach längerem Erhitzen auf 110° wog die anfänglich plastische, nun hart gewordene Masse 3 g.

Die erhaltenen Aetherauszüge verwendete ich weiter zur Extraktion des Elektrolytenfiltrates, denn auch hier liessen sich infolge des Alkoholgehaltes dieselben ätherlöslichen Bestandteile vermuten. Zuletzt benützte ich reinen Aether bis keine weitere Färbung mehr auftrat und womit also die völlige Entfernung von in Aether löslichen Substanzen angedeutet war. Die ursprünglich hellgelbe ätherische Lösung färbte sich nach längerem Stehen dunkelrot und, nachdem der Aether verdunstet war, hinterblieb eine braune Masse von Syrupkonsistenz, die mit einem dunkelgrünen Körper durchsetzt war. Kristalle oder sonstige Anzeichen, die auf Azoxybenzol oder einen anderen bestimmten Körper schliessen liessen, konnten nicht wahrgenommen werden. Der Verdunstungsrückstand musste übrigens auch eine chemische Veränderung erfahren haben, denn bei den Versuchen, ihn in Aether wieder aufzulösen, hinterblieb ein dunkelgrüner harziger Rückstand mit den

Reaktionen des Emeraldins. Auch der zweite Aetherauszug lieferte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels kein definierbares Produkt, desgleichen fiel der Versuch, durch Auflösen in Methylalkohol daraus Kristalle zu erhalten, negativ aus. Die noch übrige mehrfach erwähnte Zinnchlorürreaktion auf Azoxybenzol liess ein einwandfreies Resultat nicht erwarten, denn es war anzunehmen, dass auch die anderen ausser Azoxybenzol anwesenden Substanzen Anilin bilden würden.

Nach diesem fehlgeschlagenen Versuche, das Azoxybenzol im Reaktionsprodukte nachzuweisen, ist man bezüglich seiner Bildung lediglich auf Vermutungen angewiesen, die allerdings für seine Anwesenheit sprechen. Da die Versuchsbedingungen gegen die früheren Versuche nur in Bezug auf die Elektrolytenpotentiale geändert wurden und somit die Konzentrationen an Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin sicherlich höher waren als bei diesen, lässt sich auch hier die Bildung des Asoxybenzols vermuten. Dass dasselbe nicht nachzuweisen war, dürfte wohl auf die gleichzeitige Anwesenheit eines anderen, seine Kristallisation störenden Produktes zurückzuführen sein. Dieses kennzeichnet sich durch seinen Uebergang in Emeraldin als dessen Zwischenprodukt. Das in der Einleitung erwähnte Emeraldinschema von Nover lässt auf Phenylchinonamid schliessen, dessen Entstehen auch bei den späteren Versuchen mit Phenylhydroxylamin konstatiert wurde.

Das ausgeätherte dunkelblaue Elektrolytenfiltrat gab mit Schwefelsäure, wie zu erwarten war, keine Benzidinfällung, dagegen lieferte es 1,0 g salzsaures Anilin. Bei der zur Gewinnung des Anilins vorgenommenen Wasserdampfdestillation schied sich aus dem alkalischen Kolbenrückstand bei langsamem Erkalten ein Aggregat von gut ausgebildeten nadelförmigen Kristallen von rotbrauner Farbe ab, die ich auf den ersten Blick für ein organisches Reaktionsprodukt hielt. Nachdem die Mutterlauge abgegossen war, gelang es leicht, einzelne Individuen zu isolieren. An der Luft verloren sie in kurzer Zeit ihre Kristallform und gingen in eine amorphe Masse über.

Die chemische Untersuchung ergab die Abwesenheit organischer Substanzen, während die Reaktionen der Vanadin-

verbindungen in jeder Hinsicht eintraten. Mit verdünnter Salzsäure gingen die Kristalle mit blauer Farbe in Lösung, diese färbte sich beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure gelb und wurde beim Versetzen mit schwefliger Säure wieder blau.

Der hier beobachtete Körper gehört sehr wahrscheinlich zu jenen gut kristallisierenden Verbindungen, die nach Abbeg's Handbuch der anorganischen Chemie beim Versetzen von Vanadinsalzen der vierwertigen Stufe mit Alkalilaugen entstehen.

Die vorstehenden Versuche mit Nitrosobenzol lassen nach ihren Ergebnissen erkennen, dass eine elektrolytische Reduktion bei Verwendung von salzsauren Vanadinlösungen von dem Vanadochlorid angefangen bis herab zu jenen Stufen, welchen die tiefe Potentiale bis zu — 0,30 V. (— 0,63) zukommen, zu der Bildung von Anilin führt. Zugleich finden andere Prozesse statt, die mit niederem Lösungspotential gefördert werden. Neben dem Auftreten von Azoxybenzol beansprucht besonders jenes von Emeraldin grösseres Interesse.

Die mit Vanadochlorid vorgenommenen Versuche ergaben, dass die höheren Vanadinpotentiale seine Bildung nicht zulassen und diese somit erst bei einem bestimmten Betrage beginnt. Dabei ist es noch fraglich, ob diese in allen Fällen konstant ist oder ob das Elektrolötenpotential ähnlich wie bei Azoxybenzol seinen Einfluss auf die Konzentration der Ausgangsmaterialien beschränkt. Nach dem Nover'schen Schema würde das letztere zutreffen, denn Voraussetzung für seine Bildung ist hier die gleichzeitige Anwesenheit von Phenylhydroxylamin, Anilin und Nitrosobenzol. Die anschliessenden Versuche mit Phenylhydroxylamin ergaben jedoch, dass auch ohne Nitrosobenzol das Emeraldin, jedoch erst unterhalb eines ganz bestimmten Elektrolytenpotentials entsteht.

Versuche mit Phenylhydroxylamin.

Dieses gewann ich nach den Angaben Wohl's[1]) durch Reduktion von Nitrobenzol in wässerig-alkoholischer Suspension bei Anwesenheit von Chlorcalcium. Die Ausbeute und Reinheit des Präparates wird sehr verbessert, wenn man den

[1]) B. 27. 1432.

Alkohol nach beendigter Reduktion rasch abdestilliert, bis sich im Kolben ein rotes Oel abscheidet und den Kolbenrückstand nach dem Abkühlen auf ca. 10° mit dem mehrfachen Volumen Ligroin schüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weisser Kristallbrei ab, der nach dem Abnutschen und Decken mit Ligroin rein-weisse Nadeln von Phenylhydroxylamin liefert.

Wie beim Nitrosobenzol war auch hier eine Verwendung in gelöster Form geboten. Zur Feststellung der hiefür geeigneten Bedingungen mussten einige Vorversuche angestellt werden, die sich zunächst mit der Gewinnung konzentrierter wässeriger Lösungen befassten. Phenylhydroxylamin ist in Wasser ziemlich leicht löslich, jedoch erfolgt das Auflösen mit nur mässiger Geschwindigkeit. Dies äussert sich darin, dass selbst eine geringe Menge von dem Wasser erst nach längerer Zeit vollkommen aufgenommen wird, wobei eine weitgehende chemische Veränderung stattfindet. Deshalb empfiehlt es sich, eine grössere Menge als zur Auflösung bestimmt ist, mit dem Wasser einige Zeit zu schütteln und den ungelösten Anteil abzufiltrieren. Da es bei meinen Versuchen wichtig war, den Gehalt der Lösungen zu kennen, musste dieser Rückstand bestimmt werden; dies war bei der Veränderlichkeit des Phenylhydroxylamins nur annähernd möglich.

Auch die Haltbarkeit der wässerigen Lösung ist sehr beschränkt. Im allgemeinen macht sich schon nach $^1/_4$ Stunde eine schwach gelbliche Trübung bemerkbar und schliesslich zeigt sich ein Netzwerk von Azoxybenzolkristallen. Abgesehen davon, dass dabei eine nicht unbeträchtliche Menge von Material verbraucht wird, erschweren die Zersetzungsprodukte eine Beurteilung der Versuchserscheinungen und ich war deshalb bestrebt, diese Veränderungen möglichst fernzuhalten.

Dies gelang mir in der Weise, dass ich die Lösungen unter Kohlendioxydabschluss, in einem Jenaer Kölbchen darstellte. Das letztere war mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen; beide Bohrungen enthielten Glasröhren, die über dem Flüssigkeitsniveau endeten und durch welche das Kohlendioxyd zu- und abgeleitet werden konnte. Die in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Erlenmeyerkölbchen filtrierte Lösung

zeigte nach längerer Zeit nur eine schwache Trübung, während eine ohne Luftabschluss hergestellte, in dem gleichen Zeitraum schon beträchtliche Kristallabscheidung zeigte. Die Haltbarkeit erhöht sich noch weiter, wenn die an sich alkalisch reagierende Flüssigkeit sorgfältig naturalisiert wird. Selbst nach längerem Erwärmen auf 40° blieben solche Lösungen noch nahezu klar.

Das Zutropfen der Lösung zu dem Elektrolyten erfolgt ebenfalls am besten unter Abschluss der Luft. Als geeignet erwies sich dabei das bei Nitrosobenzol verwendete Tropfgefäss. An den äusseren Schenkel des zweimal rechtwinkelig gebogenen Rohres (s. S. 63) wurde zur Regulierung der Tropfenzahl ein mit Schraubenquetschhahn versehener Gummischlauch angebracht und an diesen eine kapillar ausgezogene Glasröhre angeschlossen. Die beiden anderen Glasröhren ermöglichten das Zu- und Ableiten des Kohlendioxyds. Die gleichzeitige Erwärmung konnte auch hier durch ein Wasserbad in der bei Nitrosobenzol beschriebenen Weise erfolgen.

Auf das Verhalten des Phenylhydroxylamins bei der Reduktion liessen die Ergebnisse der obigen Nitrosobenzolversuche schon einige Schlüsse ziehen. Es durfte erwartet werden, dass auch hier bei hohen Vanadinpotentialen vorwiegend Anilin gebildet wird, bei niedrigen Vanadinpotentialen dagegen konnte das vorwiegende Auftreten von p-Amidodiphenylamin erwartet werden.

Reduktion von Phenylhydroxylamin bei hohem Vanadinpotential.

Vorausgehend wurde gezeigt, dass Nitrosobenzol durch Vanadochlorid in Anilin übergeführt wird. Da Phenylhydroxylamin dabei als Zwischenstufe auftritt, ist dessen Verhalten gegenüber dem zweiwertigen Vanadin bereits festgestellt und ich ging deshalb zu niedrigeren Potentialen über, indem ich in der folgenden Weise verfuhr:

Zunächst wurde ohne Stromeinschaltung eine Vanadochloridlösung mit 1,2 G. A. Vanadin / 1000 ccm und dem Eigenpotential + 0,60 V. tropfenweise mit einer Lösung von 6 g Phenylhydroxylamin in 100 ccm Wasser versetzt, bis das Potential 0,47 V. auftrat. Während dieser Zeit war an dem Elektrolyten eine Veränderung nicht zu beobachten. Im

weiteren Verlaufe des Versuches wurde dieses Potential durch Elektrolyse mit 0,4 Amp., zuletzt mit 0,8 Amp. und entsprechende Regulierung der Tropfgeschwindigkeit konstant gehalten. Der Versuch dauerte drei Stunden, eine Stunde nach dem Ausschalten betrug das Elektrolytenpotential + 0,40 V. (P. H. + 0,07). Der Elektrolyt hatte auch hier die regelmässig beobachtete braune Trübung, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure entstand eine klare grüne Lösung. Mit Schwefelsäure trat keine Fällung ein; der mit der Lösung geschüttelte Aether war zunächst farblos, nachdem der grösste Teil verdunstet war, zeigte der Aetherauszug eine rotgelbe Färbung, schliesslich hinterblieb ein brauner harziger Rückstand. Die geringe Menge reichte zu einer chemischen Untersuchung nicht aus. Aus dem ausgeätherten Elektrolyten wurden ausserdem 4 g salzsaures Anilin gewonnen; die Ausbeute an Anilin beträgt demnach 70 %.

Dieses letztere Ergebnis ist insofern interessant, als Phenylhydroxylamin an Platinkathoden kaum reduziert wird, und es zeigt, dass zu den Elektrolytenzusätzen, welche eine gute Anilinausbeute bewirken, auch die niedrigen Vanadinstufen gehören. Die Ausbeuteverluste rühren wohl auch hier von der in sauren Lösungen stets stattfindenden Umlagerung in p-Amidophenol her.

Reduktionsversuch bei niedrigen Vanadinpotentialen.

Für die weiteren Versuche kommen noch die zwischen + 0,47 V. und dem Reduktionspotential liegenden Elektrolytenpotentiale in Betracht. Zunächst nahm ich eine Bestimmung des Reduktionspotentials in der Weise vor, dass ich 10 ccm einer Vanadinlösung (Eigenpotential + 0,47 V. 1,2 G. A. Vanadin /1000 ccm) mit dem doppelten Volumen einer gesättigten Phenylhydroxylaminlösung versetzte. Das Mischungspotential stellte sich dabei auf + 0,14 V. ein. Ausser der Farbenänderung von violett nach grün zeigte sich äusserlich keine weitere Erscheinung. Auf Zugabe einer weiteren Phenylhydroxylaminmenge ging das Potential auf – 0,14 V. zurück und es erfolgte gleichzeitig Abscheidung eines gelben Niederschlages, der allmählich grün wurde.

Ein Niederschlag von den gleichen Eigenschaften entstand auch bei Zusatz von Phenylhydroxylamin zu einer salzsauren Lösung von Vanadin mit einem Eigenpotential — 0,11 V. und derselben Konzentration. Bei guter Durchmischung und schwachem Erwärmen ging das Potential in kurzer Zeit auf — 0,20 V. zurück. Dabei war noch ein Ueberschuss von Phenylhydroxylamin vorhanden, der sich beim Versetzen einer abfiltrierten Probe mit einer gesättigten Kochsalzlösung an der Ausscheidung eines dichten Netzwerkes von nadelförmigen Phenylhydroxylaminkristallen bemerkbar machte. Das Reduktionspotential liegt also bei — 0,20 V.

Sehr überraschend war das Auftreten des gelben Niederschlages, welcher sich durch seinen Uebergang in einen grünen Körper (Emeraldin) als ein Zwischenprodukt des Emeraldins kennzeichnet.

Um für Untersuchungszwecke genügende Mengen jenes gelben Zwischenproduktes zu erhalten, wiederholte ich den Versuch in grösserem Masstabe, wobei ich auch bestrebt war, jenes Vanadinpotential festzustellen, bei welchem der Niederschlag auszufallen beginnt. Zur Beobachtung der Erscheinungen, wie sie die im Laufe des Prozesses niedriger werdenden Potentiale begleiten — speziell das Auftreten des Niederschlages — war es notwendig, für einen langsamen Potentialrückgang zu sorgen und dies liess sich am besten durch allmähliches Zutropfen der Phenylhydroxylaminlösung bewerkstelligen.

Der Versuch gestaltete sich folgendermassen: 75 ccm einer 0,6 G. A. Vanadin pro Liter enthaltenden Lösung wurde in dem elektrolytischen Apparate auf + 0,54 V. elektrolytisch reduziert und nach dem Ausschalten bei schnellem Rotieren der Tonzelle mit einer nahezu gesättigten Lösung von Phenylhydroxylamin bei 25° versetzt. Für die Anzahl der verbrauchten ccm ergaben sich dabei die folgenden Mischungspotentiale:

	Cal.	P. H.	
1 ccm	+ 0,52 V.	+ 0,19	Lösung violett
5 „	0,28 „	— 0,05	„ grün
7 „	0,22 „	— 0,11	„ „
9 „	0,20 „	— 0,13	„ „
13 „	0,18 „	— 0,15	
35 „	0,20 „	— 0,13	

Nachdem der Versuch 2 Tage ausgesetzt war, ging das Pot. (Cal.) auf + 0,16 V. zurück. Bei der Fortsetzung ergaben sich folgende Zahlen:

	Cal.	P. H.	
43 ccm	+ 0,12 V.	— 0,21	Lösung grün
46 „	0,10	— 0,23	„ „
48 „	— 0,02	— 0,35	
55 „	— 0,10	— 0,43	

Bei diesen Potentialen machte sich in der bisher klargebliebenen Lösung plötzlich eine starke Trübung bemerkbar, nach kurzer Zeit entstand ein gelbbrauner Niederschlag. Unterhalb 0,10 V. nimmt also die Reduktion einen anderen Verlauf. Zwecks Vermeidung eines weiteren Potentialrückganges reduzierte ich jetzt die Mischung gleichzeitig — während des Zutropfens — elektrolytisch, musste aber schon bei ganz kleinen Stromstärken eine sehr schlechte Stromausbeute feststellen. Der braune Körper hatte sich nämlich zum grössten Teil auf der Kathode abgelagert und erschwerte durch Diaphragmenbildung die Reduktion in sehr hohem Masse. Nun versuchte ich die gewünschten Potentiale durch gleichzeitiges Zutropfen einer Lösung von Vanadochlorid zu erhalten und dies gelang auch.

Die Versuchsanordnung war gegen vorher dadurch wesentlich vereinfacht, dass ich die Operation in einem Becherglase unter Verwendung eines Witt'schen Rührers vornehmen konnte; für das Phenylhydroxylamin kam wieder das Tropfgefäss zur Verwendung, die Vanadinlösung liess ich aus einem Tropftrichter zutropfen. Das Mischungspotential hielt sich ziemlich konstant bei — 0,14 V.; als eine reichliche Niederschlagsmenge entstanden war, beendigte ich den Versuch.

Zur Untersuchung des Reaktionsproduktes schlug ich folgenden Weg ein: Zuerst filtrierte ich das Ganze durch ein Faltenfilter und erhielt dabei ein grünes Filtrat, die Waschflüssigkeit dagegen hatte gelbe Farbe. Diese blieb auch nach oftmaligem Aufguss noch unvermindert, ein Zeichen für die Löslichkeit des Niederschlages in Wasser, die aber nach mehrtägigem Stehen nicht mehr vorhanden war. Dabei war der

ganze Filterrückstand dunkelbraun geworden und gab nun alle Reaktionen des Emeraldins. (s. S. 52.) Desgleichen schieden das grüne Elektrolytenfiltrat und die gelbe Waschflüssigkeit Emeraldin aus.

Diese Veränderlichkeit des braunen Körpers machte zwar seine Untersuchung unmöglich, indessen charakterisiert ihn der Uebergang in Emeraldin hinreichend als dessen Zwischenprodukt. Die früher — bei Nitrosobenzol wurde die gleiche Erscheinung beobachtet — ausgesprochene Vermutung, dass hier Phenylchinonimid vorliegt, findet noch eine weitere Stütze in den Angaben von Caro[1]) über das Verhalten dieses Körpers. Nach diesen wird Phenylchinonimid durch mässige Oxydation von Anilin in wässerig-alkalischer Lösung erhalten und als eine in Wasser lösliche gelbe Substanz beschrieben, die sich unter Einwirkung von Säuren zu einem unlöslichen Körper, dem Emeraldin, polymerisiert. Die Berichtigung Willstädter's,[2]) wonach der hier erhaltene Körper nicht das reine Imid, sondern ein durch Hydrolyse aus diesem entstandenes molekulares Gemisch von Mono- und Diimid

dargestellt, sei hier deshalb erwähnt, weil dieselbe hydrolytische Spaltung auch für den letzten Versuch anzunehmen ist.

Dieses unerwartete Versuchsresultat, das Auftreten von Phenylchinonimid bei der Reduktion von Phenylhydroxylamin, kann nur mit der intermediären Bildung von p-Amidodiphenylamin erklärt werden. Der Nachweis desselben im Filtrat und in der Waschflüssigkeit ergibt sich aus der mit Ferrichlorid auftretenden Ausscheidung von Emeraldin, nach Willstädter und Moore[3]) eine äusserst empfindliche Reaktion auf diesen Körper. Seine Bildungsweise aus Phenylhydroxylamin und Anilin, das bei dem Versuche als Reduktionsprodukt auftrat, ist bereits in der Einleitung angegeben. (S. 5.)

---

[1]) Verh. d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Aerzte 68. Vers. Frankfurt a. M. 1896, II, 119.

[2]) B. 40. 2665.

[3]) B. 40. 288.

Es war noch festzustellen, auf welche Weise dieser Oxydationsprozess stattgefunden hatte, und nach der Art des Versuches kommt nur das Vanadin selbst als Oxydationsmittel in Frage. Diese Annahme ist umso naheliegender, als das p-Amidodiphenylamin leicht oxydierbar ist und die Versuchspotentiale relativ niedrige waren. Zum Beweise versetzte ich eine Vanadinlösung mit 0,8 G. A. / 1000 ccm und einem Potential von — 0,47 V. mit einer gesättigten Lösung von salzsaurem p-Amidodiphenylamin und erhielt dabei auch einen Emeraldinniederschlag, nachdem die an sich blaue Vanadinlösung grüne Färbung angenommen hatte. Dass dabei das Vanadin tatsächlich eine oxydierende Wirkung ausübte, zeigte sich an dem Potentialanstieg von — 0,47 V. auf — 0,14 V. Um auch die Grenze für dessen Einwirkung festzustellen, fügte ich nach dem Abfiltrieren des gebildeten Emeraldins eine weitere Menge der salzsauren p-Amidodiphenylaminlösung zu. Dabei entstand noch etwas Emeraldin und nach zweistündigem Stehen stellte sich das Potential auf — 0,11 V. ein. Diesen Wert erhielt ich auch bei verschiedenen Volumen- und Konzentrationsverhältnissen, soweit nur ein durch Ferrichlorid nachweisbarer Ueberschuss an p-Amidodiphenylamin vorhanden war. Die bei den vorherigen Versuchen unter — 0,11 V. beobachtete Trübung der Vanadinlösungen rührte also von der hier beginnenden Bildung des Phenylchinonimids her.

Diese oxydierende Wirkung des Vanadins ist sicherlich von grosser Bedeutung für die Bildung des Emeraldins und jedenfalls auch die Ursache der guten Ausbeute, mit der es aus Nitrosobenzol gewonnen wurde. Selbstverständlich nimmt die Oxydationsfähigkeit des Vanadins mit fallendem Potential zu; das Auftreten von Emeraldin muss jedoch bei — 0,20 V. mit der Reduktion des Phenylhydroxylamins aufhören, soferne nicht sonst beispielsweise durch elektrolytische Reduktion die Anwesenheit von Anilin vorgesehen wird.

Zusammenfassung.

Als Ergänzung der auf Seite 44 gegebenen Zusammenstellung der Versuchsresultate findet sich nachfolgend jene des zweiten Teiles der Arbeit. Das Vanadinpotential erwies sich hier als durchwegs ausschlaggebend für die stattfindenden Vorgänge.

Nitrosobenzol wurde durch Vanadochlorid zu 78 % in Anilin übergeführt, zugleich bildete sich wenig Benzidin; bei niedrigen Potentialen tritt die Bildung von Anilin gegen jene des Emeraldins zurück, vermutlich entsteht auch Azoxybenzol.

Auch Phenylhydroxylamin liefert bei hohem Vanadinpotential hauptsächlich Anilin, bei — 0,11 V. beginnt die Oxydation des gleichzeitig entstehenden p-Amidodiphenylamins zu Phenylchinonimid und damit auch die Abscheidung von Emeraldin.

Berichtigung.

Auf Seite 15 Zeile 8 von oben soll es anstatt „von Komplexen von Salzen“ heissen: „von komplexen Salzen“.